

Ambipolare Feldeffekttransistoren mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Eva J. Feldmeier aus Nürnberg
Februar 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Ambipolare Feldeffekttransistoren
mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe

Genehmigte Dissertation von Eva J. Feldmeier aus Nürnberg

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 18. Oktober 2011

Tag der Prüfung: 27. Januar 2012

Darmstadt — D 17

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Organische Halbleiter	6
2.2. Organische, ambipolare Feldeffekttransistoren	15
2.3. Ein Blick in die Literatur: Ambipolare, leuchtende Transistoren	25
3. Experimentelle Methoden	30
3.1. Verwendete Materialien	30
3.2. Bauteilherstellung	34
3.3. Charakterisierung	36
 I. Ambipolare, lichtemittierende Transistoren	 41
4. Farbwechsel aufgrund der vertikalen Bewegung der Rekombinationszone	42
4.1. Der Ditetracen-Transistor	42
4.2. Der Tetracen-Transistor	46
4.3. Der Ditetracen/Tetracen-Transistor	47
4.4. Zusammenfassung	52
5. Dotierung des Halbleiters – Einfluss des P3HT-Gehalts in einer F8BT-Matrix auf ambipolare Transistoren	54
5.1. Der ambipolare F8BT-Transistor	54
5.2. Absorption, Photolumineszenz und Elektrolumineszenz von F8BT und P3HT	57
5.3. Transferkennlinien der Transistoren und daraus berechnete Parameter . . .	59
5.4. Zusammenfassung	62
6. Der F8BT-Transistor mit Farbkonversionsschicht	63
6.1. Rubren als Farbkonversionsschicht	64
6.2. Der F8BT-Transistor mit Rubren	65
6.3. Farbe und Intensität	69
6.4. Zusammenfassung	74

II. Die Laminiertechnik am Beispiel unipolarer Transistoren	75
7. Die Laminiertechnik	76
7.1. Ablösen und Aufnehmen einer P3HT-Schicht	77
7.2. Die laminierte P3HT-Schicht	78
7.3. Der laminierte P3HT-Transistor	84
7.4. Zusammenfassung	87
8. Zusammenfassung der Arbeit	88
Literaturverzeichnis	91
A. Anhang	101
A.1. Berechnung der externen Quanteneffizienz	101
A.2. Herstellung der Transistoren	102
A.3. Parameter zur Schichtabscheidung	106
A.4. Aufreinigung der Materialien: Gradientensublimation	107
B. Liste der Veröffentlichungen	109

1 Einleitung

Mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz eines organischen Anthracen-Einkristalls im Jahr 1963 [1] begann die Entwicklung organischer Leuchtdioden (OLED, *engl.: Organic Light Emitting Diode*), die erstmals 1987 von Tang et al. realisiert wurden [2]. In OLEDs befindet sich eine aktive, organische Schicht zwischen zwei Elektroden, über welche ein elektrischer Strom eingeprägt werden kann. Der organische Halbleiter wird so zum Leuchten angeregt. Das Konzept der Dünnschicht-OLED findet heute in der Displayanwendung Einsatz: Vollfarbdisplays in z.B. Digitalkameras, Mobiltelefonen und mp3-Playern sind bereits auf dem Markt erhältlich. Zu den Vorteilen gegenüber anorganischen Leuchtdioden gehören unter anderem ein größerer Blickwinkel bei Displayanwendungen, ein geringerer Energieverbrauch und die Möglichkeit der Herstellung auf flexiblen Substraten [3]. So verkündete SONY 2010, ein 4,1 Zoll großes, flexibles OLED-Display entwickelt zu haben, das sich um einen dünnen Zylinder rollen lässt. Neben den Anwendungen in Displays besteht das Bestreben, OLEDs wegen ihrer flächigen Abstrahlcharakteristik als Beleuchtungsmittel einzusetzen. Prototypen und erste kommerziell erhältliche Produkte sind sowohl im Bereich der Displays als auch im Bereich der Beleuchtung von NIKON, SAMSUNG, SONY, LG, OSRAM, PHILIPS, KONICA MINOLTA und KODAK vorgestellt worden.

Etwa zeitgleich mit der ersten OLED wurden die ersten organischen Feldeffekttransistoren (OFET, *engl.: Organic Field-Effect Transistor*) basierend auf halbleitenden Polymeren von Tsumara et al. realisiert [4, 5]. In Feldeffekttransistoren findet der Stromfluß im Halbleiter zwischen zwei Elektroden, Source (*engl.: source*, Quelle) und Drain (*engl.: drain*, Senke), statt und kann über eine dritte Elektrode, Gate (*engl.: gate*, Gatter), gesteuert werden. Die Gateelektrode ist vom Halbleiter und den anderen Elektroden durch ein Dielektrikum isoliert. Der Ladungsträgertransport findet nicht wie in der OLED im Volumen des Halbleiters, sondern bedingt durch die an der Gateelektrode angelegte Spannung an der Grenzfläche zum Dielektrikum statt. Folglich beeinflusst nicht nur die elektronische Struktur des Halbleiters den Ladungstransport, sondern auch die Beschaffenheit des Dielektrikums. Die Eigenschaften beider Materialien und deren Grenzflächen müssen demnach berücksichtigt werden. In organischen Transistoren wird der Ladungsträgertransport im Gegensatz zu anorganischen Transistoren nicht durch Ladungsträgerinversion, sondern durch Ladungsträgerakkumulation erreicht. Deswegen ist die Polarität des Transistors grundsätzlich vom Vorzeichen der akkumulierten Ladung und somit vom Vorzeichen der angelegten Spannung abhängig. Beeinflusst durch Injektions- und Transporteigenschaften oder auch Fallenzuständen im Halbleiter überwiegt während des Betriebs jedoch meist eine Ladungsträgersorte und der Transistor wird als entweder p-leitend oder n-leitend bezeichnet. Um

in ambipolaren Transistoren zeitgleich einen Transport beider Ladungsträgersorten zu erreichen, müssen einige Bedingungen erfüllt werden. Zum einen ist die Injektion beider Ladungsträgersorten unabdingbar, eine Anpassung der Kontakte ist damit nötig. Weiter muss der verwendete Halbleiter sowohl Elektronen als auch Löcher leiten und das Dielektrikum, an dessen Grenzfläche der Transport stattfindet, darf diesen nicht behindern, also beispielsweise keine Fallen für eine oder beide Ladungsträgersorten bereitstellen. Vorausgesetzt die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters, des Dielektrikums und der Kontakte sind aufeinander abgestimmt, kann ambipolarer Transport realisiert werden. Erlauben die angelegten Spannungen eine gleichzeitige Injektion beider Ladungsträgersorten, so kommt es zu einer Akkumulation von Elektronen und Löchern im Kanal. Diese können aufeinander treffen, sich auf einem Molekül zu einem angeregten Zustand vereinen und rekombinieren. Bei Verwendung eines Halbleiters mit Bandlücke im sichtbaren Bereich des Spektrums wird die bei der Rekombination freiwerdende Energie teilweise als sichtbares Licht ausgesendet. Der Ort der Ladungsträgerrekombination im Kanal des lichtemittierenden, organischen Feldeffekttransistors (LEOFET, engl.: *Light Emitting Organic Field-Effect Transistor*) ist von den angelegten Spannungen abhängig und kann durch Änderung dieser von Kontakt zu Kontakt durch den Kanal geschoben werden. Dadurch bieten sich neue Aspekte für organische, optoelektronische Anwendungen, die in OLEDs nicht verwirklicht werden können, da der Ort der Rekombinationszone in diesen nicht verschoben werden kann. Eine mögliche Anwendung wäre die Materialanalyse von Mischsystemen bezüglich ihrer Lumineszenzeigenschaften und somit auch Morphologie [6]. Die spannungsabhängige Position der Lichtemission im LEOFET kann ebenfalls dazu genutzt werden, die Farbe des ausgekoppelten Lichts zu verändern, jenachdem an welcher Position im Kanal die Rekombination stattfindet. Somit wäre ein Bauteil realisierbar, welches abhängig von den angelegten Spannungen verschiedene Farben emittiert: ein spannungsabhängiges Mehrfarbenpixel. Die Weiterentwicklung könnte ein weiß emittierender LEOFET durch sukzessive, additive Farbmischung sein.

In dieser Arbeit werden verschiedene Ansätze vorgestellt, wie man die Kontrolle über die Position der Ladungsträgerrekombination nutzen kann, um die Farbe des emittierten Lichts zu beeinflussen.

Das Halbleitervolumen des als erstes vorgestellten, verschiedene Farben emittierenden Transistors besteht aus einer Schichtfolge zweier Halbleiter mit unterschiedlichen Lumineszenzeigenschaften. Die vertikale Verschiebung der Rekombinationszone durch den Schichtaufbau führt in diesem Transistor zu einer farblichen Änderung des ausgekoppelten Lichts. Eine weitere Möglichkeit für eine Farbänderung stellt eine Dotierung mit fluoreszenten Emittern dar, welche aus dem Sektor der OLEDs [7] bekannt ist und dort zur Effizienzsteigerung oder Farbänderung angewendet wird. Die Auswirkungen einer Dotierung auf das Verhalten eines ambipolaren Transistors in Bezug auf Injektion, La-

dungsträgerbeweglichkeiten und Lumineszenzeigenschaften werden im darauffolgenden Kapitel untersucht. Ein weiterer hier vorgestellter Ansatz für die Realisierung eines spannungsabhängigen Mehrfarbentransistors ist die Ausnutzung der horizontalen Kontrolle der Position der Rekombinationszone im Kanal. Durch eine zusätzliche Schicht auf den bereits vollständigen LEOFET kann das Licht zu längeren Wellenlängen konvertiert werden. Abhängig von der Schichtdicke dieser Konversionsschicht ist die Stärke der Konvertierung bestimmbar. Eine keilförmige Konversionsschicht erlaubt demzufolge mit der Änderung der Position der Rekombinationszone eine schrittweise Änderung der emittierten Farbe.

Ein weiterer Vorteil organischer Transistoren ist, dass sie auf flexiblen Substraten wie z.B. Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) [8, 9] oder Polyimid (PI) aufgebracht werden können und somit unabhängig vom kostenintensiven Silizium sind. In dieser Arbeit wird eine Methode, die Laminiertechnik, vorgestellt, mit der halbleitende Schichten mit einer Fläche von über 1 cm^2 und einer Schichtdicke von unter 100 nm vom Substrat gelöst und auf Substrate mit beliebiger Form auflaminiert werden können. Dabei eröffnet sich beispielsweise die Möglichkeit, die beiden Seiten der Halbleiterschicht selektiv zu untersuchen. Desweiteren ist es mit dieser Technik möglich, ganze Bauteile von ihren Substraten zu lösen und so substratfreie, freistehende Transistoren herzustellen oder sie auf beliebige Träger zu laminieren.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit beschrieben. In einer Einführung in die Organischen Halbleiter werden der Transport und die Injektion von Ladungsträgern behandelt, während sich der Abschnitt über Feldeffekttransistoren insbesondere mit ambipolaren und leuchtenden Transistoren beschäftigt.

2.1 Organische Halbleiter

2.1.1 Zustandsdichte und Transport

Organische Halbleiter können in zwei Gruppen unterteilt werden: Polymere und Kleine Moleküle. Polymere basieren auf kettenförmig aneinander gereihten Monomereinheiten. Kleine Moleküle hingegen sind niedermolekulare, organische Verbindungen bestehend aus abgeschlossenen Moleküleinheiten. Polymere und Kleine Moleküle unterscheiden sich unter anderem in ihrer Verarbeitbarkeit. Bei der Verarbeitung Kleiner Moleküle kommen PVD-Prozesse (engl.: *Physical Vapour Deposition*, Physikalische Gasphasenabscheidung), wie z.B. thermisches Verdampfen, zum Einsatz. Dies erlaubt die Abscheidung verschiedener Schichten in beliebiger Reihenfolge. Da Polymere nicht verdampft werden können ohne sich zu zersetzen, werden sie aus der Lösung über z.B. Aufschleudern (engl.: *spin coating*) aufgebracht. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Lösungsmittel der abzuschcheidenden Schicht die darunter liegende nicht wieder auflöst. Somit ist die Reihenfolge der Schichten eingeschränkt.

Im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern basieren organische Halbleiter auf Kohlenwasserstoffbindungen, für deren Struktur π -Elektronensysteme charakteristisch sind. Der Kohlenstoff liegt dabei sp^2 -hybridisiert vor und bildet drei energetisch entartete Hybridorbitale aus, die in der Ebene liegende σ -Bindungen zu den benachbarten Atomen bilden. Ein nicht hybridisiertes p_z -Orbital wird dabei senkrecht zu dieser Ebene gebildet und wechselwirkt mit dem p_z -Orbital des benachbarten Atoms, wodurch sich eine π -Bindung ausbildet. Wechselwirken nicht nur zwei sondern viele Atome miteinander, so verknüpfen sich die Hybride und die π -Bindungen sind nicht mehr eindeutig lokalisiert. Es bildet sich ein delokalisiertes π -Elektronensystem über die Konjugationslänge des Moleküls oder bei Polymeren über 10-15 Monomereinheiten aus. Bei den Molekülorbitalen des π -Systems kann man zwischen den energetisch tiefer liegenden bindenden π -Orbitalen und den antibindenden π^* -Orbitalen unterscheiden. Im Grundzustand sind nur die tiefer liegenden π -Orbitale besetzt, die in ihrer Summe das HOMO (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*,

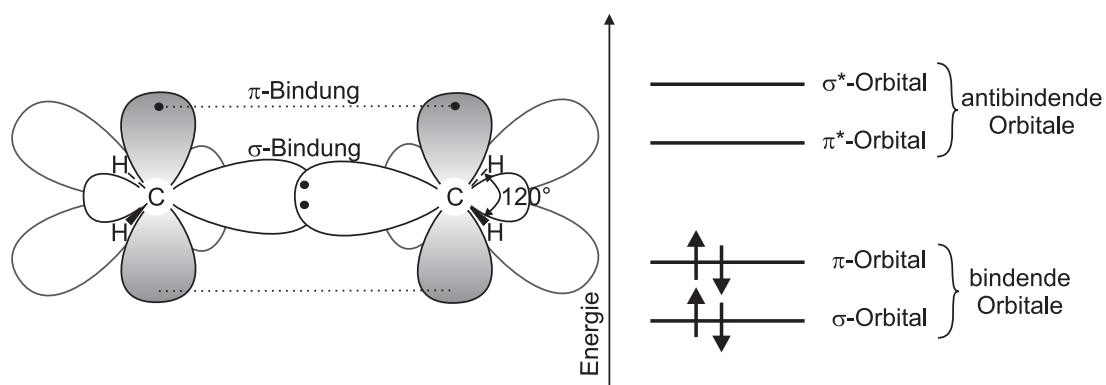


Abbildung 2.1.: Beispiel eines Elektronensystems mit σ - und π -Bindungen (links) und Energieniveauschema (rechts) nach [11].

höchstes besetztes Molekülorbital) bilden. Das HOMO wird durch das Ionisationspotential E_I definiert. Die nicht besetzten π^* -Orbitale vereinigen sich zum LUMO (*engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital), wobei dieses durch die Elektronenaffinität E_A bestimmt wird. Der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO, die Energielücke E_G , beträgt in organischen Halbleitern 1 eV bis 3 eV, das Ionisationspotential liegt bei 5 eV bis 7 eV [10]. In Abbildung 2.1 ist ein Elektronensystem mit σ - und π -Bindungen und das daraus resultierende Energieniveauschema dargestellt.

Durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden organische Festkörper stabilisiert und es kommt zu einer geringen Aufspaltung der π -Orbitale. In idealen Molekulkristallen fließen die Orbitale aufgrund der geringen Unordnung zu schmalen Bändern zusammen und es kann zu Bandleitung kommen. In den technisch interessanten, polykristallinen oder amorphen, dünnen Schichten findet jedoch keine Bandleitung statt, da die Ladungsträger stark lokalisiert sind [12, 13]. Durch Überschussladungsträger kommt es durch Coulomb'sche Wechselwirkung zu einer Polarisierung der Umgebung, was zum Selbsteinfang der Ladungsträger und so zur Behinderung des Ladungstransports führen kann. Die nicht translationssymmetrische Struktur in amorphen Phasen führt zu einer örtlichen Variation der Polarisierbarkeit und damit zu einer Änderung der Lage von HOMO und LUMO des geladenen Moleküls. Die sich daraus ergebende energetische Verteilung der lokalisierten Zustände DOS (*engl.: Density Of States*, Zustandsdichte) wird als gaußförmig angenommen [14]:

$$DOS(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(E_{HOMO/LUMO})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

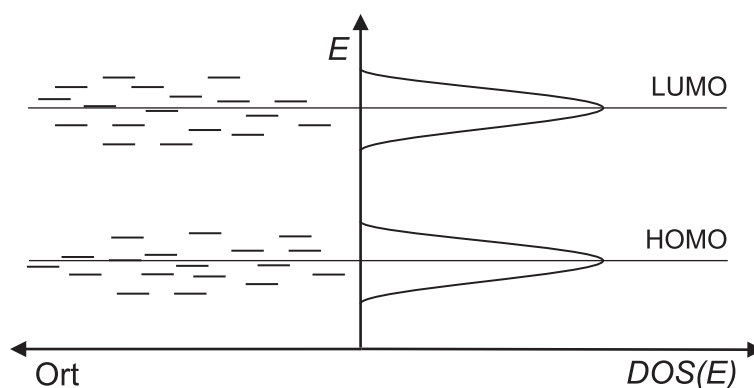


Abbildung 2.2.: Energetische Verteilung der Grenzorbitale (HOMOs und LUMOs) in einem organischen Halbleiter. $DOS(E)$ beschreibt die Zustandsdichteverteilung in Abhängigkeit der Energie E .

Dabei ist N die Dichte der Moleküle im Festkörper, σ die Standardabweichung (für amorphe, organische Halbleiter um 100 meV [14]) und E die Lage des Maximums der energetischen Verteilung von HOMO bzw. LUMO. Abbildung 2.2 zeigt die HOMO- und LUMO-Lagen und die daraus resultierende Gauß'sche Verteilung schematisch.

Der Ladungstransport zwischen den lokalisierten Zuständen kann durch den Hopping-Prozess (*engl.: to hop*, hüpfen, springen) nach Miller und Abraham beschrieben werden [13]:

$$v_{i,j} = v_0 \cdot \exp(-2\alpha r_{i,j}) \begin{cases} \exp(\frac{E_i - E_j}{k_B T}) & \text{für } E_i > E_j \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2)$$

Dabei ist $v_{i,j}$ die Frequenz der Ladungsträgersprünge zwischen den energetischen Zuständen E_i und E_j und v_0 die Frequenz der Fluchtversuche (*engl.: attempt-to-escape-frequency*). Da der Hopping-Prozess thermisch aktiviert ist, liegt diese Frequenz im Bereich der Phononenfrequenz des Festkörpers, die mit 10^{11} Hz bis 10^{13} Hz angenähert werden kann [15].

Der Übergang zwischen zwei Zuständen wird als Tunnelprozess beschrieben, der durch den örtlichen Abstand $r_{i,j}$ der Zustände sowie über den inversen Lokalisationsradius α charakterisiert wird. Der Parameter α beinhaltet das Transferintegral der elektronischen Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustands. Der Transport zwischen den einzelnen Zuständen wird als reiner Tunnelprozess angenommen und erlaubt deswegen nur das Hüpfen zwischen isoenergetischen Zuständen. Wenn nun ein Ladungsträger auf einen niedriger liegenden Zustand hüpfte, so relaxiert er auf diesem und gibt die dabei freiwerdende Energie in Form von Phononen ab. Die Wahrscheinlichkeit für die Abgabe der Phononen

auf dem Endzustand wird als 1 angenommen. Umgekehrt kann ein Ladungsträger durch Absorption von Phononen Energie aufnehmen und so einen energetisch höher liegenden Zustand erreichen. Dieser Prozess wird mit einem Boltzmannterm beschrieben.

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten, die in organischen Halbleitern durch den Hopping-Transport erreicht werden können, sind mit typischerweise $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11, 16] aufgrund der Unordnung sehr viel kleiner als die Beweglichkeit, die aus der Bandleitung in anorganischen Halbleitern resultiert ($1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für amorphes Silizium, $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für kristallines Silizium [11, 17]).

2.1.2 Injektion

Bei der elektrischen Kontaktierung wird meist angestrebt, dass die Energiebarriere zwischen der metallischen, Ladungsträger injizierenden Elektrode und dem organischen Halbleiter möglichst gering ist. So werden auch ohne eine angelegte elektrische Spannung Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter injiziert. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt und in direkter Nähe deutlich höher ist als die Konzentration der intrinsischen Ladungsträger im Halbleiter. Dadurch bildet sich am Kontakt ein Reservoir, aus dem unbegrenzt Ladungsträger abgezogen werden können. Man spricht von einem Ohm'schen Kontakt.

In der Realität besteht aber oft eine mehr oder weniger große Barriere, die die Ladungsträger bei der Injektion in den Halbleiter überwinden müssen. Abbildung 2.3 zeigt die für die Kontaktbildung zwischen Metall und Halbleiter relevanten Energiegrößen bei Vorliegen einer Barriere: W_M bzw. W_{HL} Austrittsarbeit des Metalls bzw. Halbleiters, E_I Ionisationspotential (HOMO) und E_A Elektronenaffinität (LUMO) des Halbleiters und E_{Vak} Vakuumniveau. Diese Größen bestimmen die elektrischen Eigenschaften des jeweiligen Materials. Werden Metall und Halbleiter in Kontakt gebracht, gleicht sich das elektrochemische Potential κ über die Grenzfläche hinweg an. Als Konsequenz der Diffusion der Elektronen vom Metall in den Halbleiter oder umgekehrt bildet sich ein elektrisches Feld und damit ein Driftstrom aus, welcher dem Diffusionsstrom entgegen wirkt. Im thermischen Gleichgewicht heben sich Diffusions- und Driftstrom auf, und der Gesamtstrom beträgt Null. Letztlich bilden sich im Metall und im Halbleiter Ladungsträgerreservoirs nahe der Grenzfläche Metall/Halbleiter aus. Im Metall erstreckt sich dieses aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte jedoch nur über einige Monolagen, wohingegen sich das Reservoir im Halbleiter wegen der geringen intrinsischen Ladungsträgerdichte über 100 nm erstrecken kann. Die Barriere, die sich im Kontaktfall für die Elektronen- bzw. Löcherinjektion ausbildet, kann nach Abbildung 2.3 folgendermaßen berechnet werden:

$$\Phi_{B,e} = W_M - E_A \quad \text{und} \quad \Phi_{B,h} = E_I - W_M \quad (2.3)$$

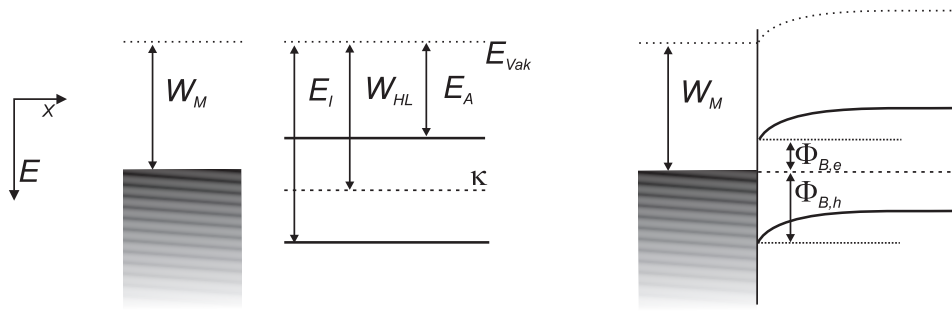


Abbildung 2.3.: Skizzen der Kontaktbildung zwischen Metall und Halbleiter. Die Größen, die für die Kontaktbildung relevant sind, sind schematisch dargestellt: W_M bzw. W_{HL} Austrittsarbeit des Metalls bzw. Halbleiters, E_I Ionisationspotential und E_A Elektronenaffinität des Halbleiters, E_{vak} Vakuumniveau.

Links: Metall und Halbleiter sind vollständig voneinander getrennt. Rechts: Bei der Ausbildung eines idealen Kontakts zwischen Metall und Halbleiter gleicht sich das elektrochemische Potential κ in den beiden Materialien an und der Verlauf des Vakuumniveaus ist stetig. Im Kontakt bilden sich die Barrieren $\Phi_{B,e}$ und $\Phi_{B,h}$ für die Elektronen- und Löcherinjektion aus.

Die Ladungsträger können die ausgebildeten Barrieren auf zwei Arten überwinden: die thermische Emission und die Tunnelinjektion.

Die thermische Emission findet vorrangig bei erhöhten Temperaturen (um bzw. oberhalb von Raumtemperatur) statt. Ein injiziertes Elektron (für Löcher analog), das sich im Halbleiter im Abstand x von der Grenzfläche zum Metall hin befindet, induziert im Metall eine positive Spiegelladung. Zwischen dem Elektron und seiner Spiegelladung wirkt ein attraktives Potential, dessen Auswirkung auf das Gesamtpotential als Schottky-Effekt bezeichnet wird [13] und in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Das Bildladungspotential Φ_{Bild} eines einzelnen injizierten Elektrons kann nach Gleichung 2.4 berechnet werden, wenn sich der Ladungsträger im Abstand x zur Grenzfläche befindet:

$$\Phi_{Bild} = \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \quad (2.4)$$

Dabei ist ϵ die relative Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und e die Elementarladung. Die Überlagerung des Bildladungspotentials mit dem angelegten elektrischen Feld F verringert die Potentialbarriere $\Phi_{B,e}$ um den Betrag $\Delta\Phi$ auf $\Phi_{B,e,eff}$. Der Betrag der Barrierenverringern ist durch Gleichung 2.5 gegeben.

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2.5)$$

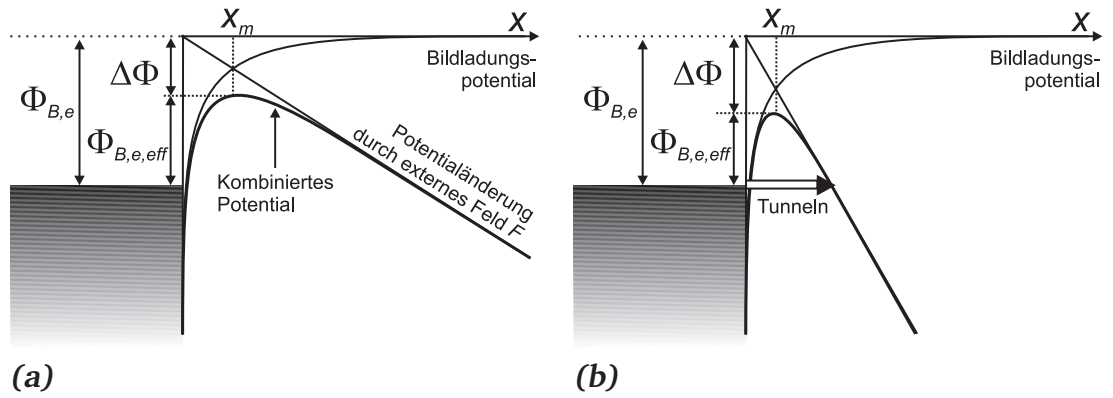


Abbildung 2.4.: Graphische Darstellung des Schottky-Effekts. Gezeigt sind die Barrieren für die Injektion eines Elektrons von einem Metall in den Halbleiter bei angelegtem elektrischen Feld. (a) Durch den Schottky-Effekt wird die Barriere für die Elektroneninjektion aus dem Metall in den Halbleiter $\Phi_{B,e}$ um den Betrag $\Delta\Phi$ auf $\Phi_{B,e,eff}$ reduziert. x_m ist ein Maß für die Breite der Barriere. (b) Erhöht man das angelegte elektrische Feld, so wird die Potentialänderung „steiler“ und der örtliche Abstand zwischen dem Fermi-niveau und dem isoenergetischen Zustand im Halbleiter wird kleiner.

Das Maximum des kombinierten Potentials liegt im Abstand x_m von der Grenzfläche, siehe auch Abbildung 2.4.

Werden am Kontakt mehr Ladungsträger in den Halbleiter abgezogen als über die Barriere injiziert werden, so begrenzt die Injektionsbarriere den Stromfluss im Bauteil. Die Stromdichte j_R über die Barriere wurde von Richardson ursprünglich für Glühkathoden im Vakuum berechnet und beträgt unter Berücksichtigung des Schottky-Effekts mit $\Phi_{B,e,eff}$ als Barriere:

$$j_R = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{B,e,eff}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

A^* ist die effektive Richardson-Konstante, die proportional zur effektiven Masse m^* der Elektronen ist und ansonsten nur Naturkonstanten enthält.

Erhöht man das angelegte elektrische Feld, so wird die Potentialänderung „steiler“ und der Abstand zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und dem isoenergetischen Zustand im Halbleiter wird räumlich geringer. In diesem Fall muss das zu injizierende Elektron nicht die Barriere $\Phi_{B,e,eff}$ überwinden, sondern kann diese durchtunneln. Der Injektionsstrom unter Vernachlässigung des Schottky-Effekts wurde von Fowler und Nordheim [18] berechnet:

$$j \propto F^2 \cdot \exp\left(\frac{4\sqrt{2m^*}(e_0\Phi_B)^{3/2}}{3e_0\hbar F}\right) \quad (2.7)$$

Welcher Injektionsprozess letztendlich im Bauteil stattfindet, ist von der Temperatur und dem angelegten elektrischen Feld abhängig. Bei tiefen Temperaturen und hohen elektrischen Feldern überwiegt das Tunneln. Meist kommt es jedoch zu einer Kombination der thermionischen Emission und des Tunnelns. Die Ladungsträger werden thermisch aktiviert und tunneln, sobald die Distanz zum isoenergetischen Zustand im LUMO klein genug ist, durch die Dreiecksbarriere hindurch. Diese Kombination wird als thermisch aktiviertes Tunneln bezeichnet.

2.1.3 Bildung eines angeregten Zustands

Werden durch Anlegen eines externen Felds Elektronen und Löcher in einen Halbleiter injiziert, so bewegen sich die Elektronen entgegen dem Feld und die Löcher in Richtung des Feldes durch den Halbleiter und folglich auf einander zu. Sie können sich auf einem Molekül treffen und unter Bildung eines angeregten Zustands vereinen. Die geringe Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen in organischen Halbleitern führt dazu, dass das Elektron-Loch-Paar, das Exziton, auf einem Molekül lokalisiert und entsprechend stark gebunden ist, während die Exzitonenbindungsenergie zwischen 0,4 eV und 1 eV beträgt [19, 20]. Ein exzitonisch gebundenes Elektron-Loch-Paar ist elektrisch neutral und kann sich nur aufgrund von Diffusion durch den Halbleiter bewegen. Typische Exzitonendiffusionslängen in organischen Halbleitern betragen 2 nm bis 90 nm [21, 22].

Je nachdem, ob sich die Spins der einzelnen Ladungsträger bei der Bildung eines Exzitons antiparallel oder parallel paaren, bildet sich ein Singulett- oder Triplett-Exziton. Der Singulett-Zustand steht dabei für die antiparallele Paarung, während dem Triplett-Zustand drei mögliche, parallele Paarungsarten entsprechen. Das Verhältnis von Singulett-Exzitonen zu Triplett-Exzitonen beträgt somit 1:3.

2.1.4 Strahlender Zerfall des angeregten Zustandes und Bestimmung der Farbe

Damit es zu einem strahlenden Zerfall des Exzitons kommen kann, muss der hierbei stattfindende Übergang optisch erlaubt sein. Dies ist jedoch nur für Singulett-Exzitonen der Fall. Die Triplett-Exzitonen zerfallen strahlungslos, indem die freiwerdende Energie z.B. in Wärme umgewandelt wird [23], und tragen nicht zur Lichtemission bei. Da das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Exzitonen 1:3 beträgt, ist die maximal theoretische Quantenausbeute deshalb auf 25 % beschränkt. Mit phosphoreszierenden Farbstoffmolekülen kann die Quantenausbeute jedoch gesteigert werden. Durch ein schweres Metallatom, z.B. Iridium, wird eine starke Spin-Bahn-Kopplung erreicht und die Spin-Auswahlregeln werden aufgebrochen, so dass es auch zu einem strahlenden Zerfall der Triplett-Zustände kommen kann [24]. Dieser Effekt wird als „Triplet-Harvesting“ (eng.: *to harvest*, ernten) bezeichnet.

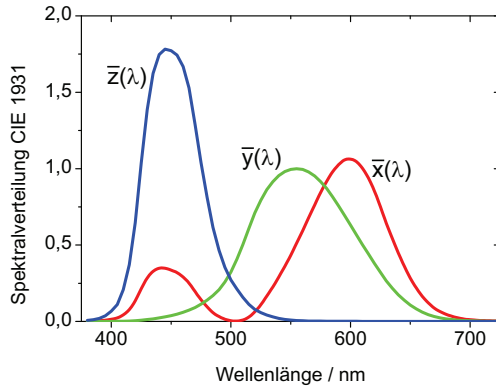


Abbildung 2.5: Normspektralwertkurven eines 2°-Normalbeobachters nach DIN 5033.

Besitzt der Halbleiter eine Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich, so kann die beim Zerfall eines Exzitons ausgesendete Energie in Form von Strahlung mit bloßem Auge wahrgenommen werden. Will man die Farbe beschreiben, um sie beispielsweise mit anderen Farben vergleichen zu können, muss auf photometrische Größen zurückgegriffen werden, welche die strahlungsphysikalischen Größen mit der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges wichten. Der menschlichen Netzhaut stehen zwei lichtempfindliche Rezeptoren zur Verfügung: die Zäpfchen und die Stäbchen. Von den Zäpfchen, die für das Farbsehen verantwortlich sind, gibt es drei verschiedene Sorten, die ihre maximale Empfindlichkeit im blauen, grünen und roten Spektralbereich haben. Die Überlappung der Sinneswahrnehmung der verschiedenen Zäpfchen ergibt eine Augenempfindlichkeitskurve, die bei Tageslicht ein Maximum bei 555 nm im grünen Spektralbereich aufweist. Die Stäbchen werden erst bei niedrigen Lichtintensitäten aktiviert, so dass sich das Maximum der Augenempfindlichkeitskurve in der Nacht verschiebt [25].

Um Farben in einem zweidimensionalen Koordinatensystem darstellen zu können, wurde von der Internationalen Beleuchtungskommission (franz.: *Commission Internationale d'Éclairage*, CIE) im Jahr 1931 die Normspektralwertkurven $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ eines 2°-Normalbeobachters festgelegt (Abbildung 2.5) [25]. Diese beruhen auf den spektralen Empfindlichkeiten der drei Zäpfchensorten, wobei $\bar{y}(\lambda)$ proportional zum Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges ist und das Maximum bei 555 nm hat. Mit den Normspektralwertkurven können aus einer Farbreizfunktion $\phi(\lambda)$ die Farbwerte X , Y , Z berechnet werden, welche die Grundlage für die Farbmessung darstellen:

$$X = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad Y = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \text{und} \quad Z = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

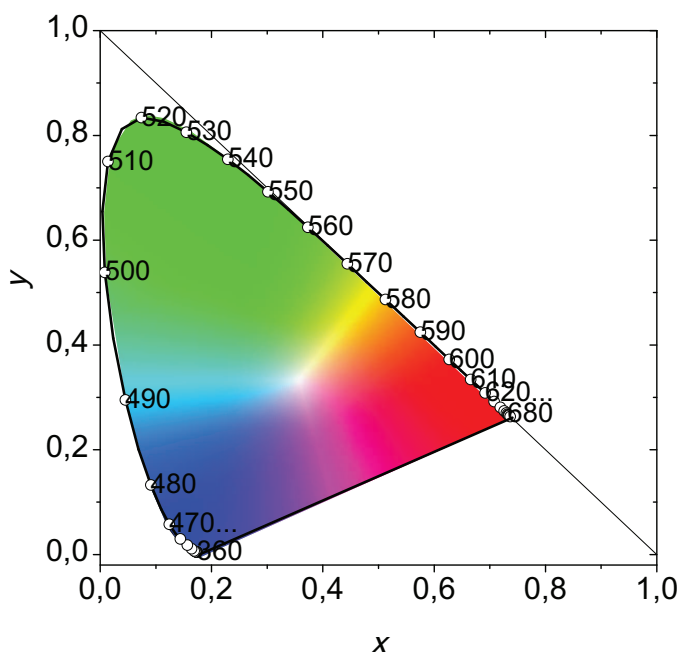


Abbildung 2.6: Das CIE-Farbkoordinatensystem der Internationalen Beleuchtungskommission aus dem Jahr 1931.

Die Gleichungen 2.8 zeigen, dass die Farbreizfunktion $\phi(\lambda)$ mit den Normspektralwertkurven $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ gewichtet bzw. multipliziert wird und die Integration dieser der Fläche unter den Produktkurven entspricht.

Die Farbwertanteile x, y und z werden nach Gleichung 2.9 auf die Summe der X, Y, Z -Farbwerte normiert, und sind somit unabhängig von der Intensität.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad \text{und} \quad x + y + z = 1 \quad (2.9)$$

Da die Summe der Farbwertanteile 1 ist, genügt es, nur x und y anzugeben, um eine Farbvalenz zu bestimmen. Wenn man zusätzlich den Farbwert Y , der die Leuchtdichte enthält, nennt, ist die Farbvalenz vollständig beschrieben.

Trägt man die Farbwertanteile x und y als rechtwinklige Koordinaten auf, so erhält man die in Abbildung 2.6 gezeigte Normfarbtafel: das CIE Farbkoordinatensystem. Auf der Geraden $y = 0$ liegen die Farbvalenzen mit der Leuchtdichte Null. Die durch additive Mischung zweier Farbvalenzen entstandene Farbvalenz liegt auf der Verbindungsgeraden zwischen den x, y -Werten dieser Farbvalenzen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Farbwerte mit x und y angegeben, berechnet aus gemessenen Elektrolumineszenzspektren der Bauteile und den Normspektralwertkurven des 2°-Beobachters.

2.2 Organische, ambipolare Feldeffekttransistoren

Der Feldeffekttransistor beruht auf der Akkumulation von Ladungen an einer Halbleiter/Isolator-Grenzfläche. Dieser Effekt kann am besten an einer MIS-Diode (engl.: *Metal Insulator Semiconductor Diode*, Metall-Isolator-Halbleiter-Diode) dargestellt werden. Dabei handelt es sich um einen Plattenkondensator, dessen Volumen zwischen den beiden Metallkontakten mit einer Schichtfolge aus einem Isolator und einem Halbleiter ausgefüllt ist, vergleiche Abbildung 2.7. Wird an die MIS-Diode eine externe Spannung V_{Gate} (engl.: *Gate*, Gatter) angelegt, so bildet sich ein Feld zwischen den Metallplatten aus und Ladungsträger können vom Kontakt injiziert oder thermisch im Halbleiter generiert werden. Diese werden aufgrund des Feldes durch den Halbleiter transportiert und reichern sich an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche an, was man im Fall eines FETs als Akkumulation bezeichnet. Über die Höhe der angelegten Spannung kann die Menge der angereicherten Ladung variiert werden, wobei abhängig vom Vorzeichen der Spannung Elektronen oder Löcher akkumuliert werden.

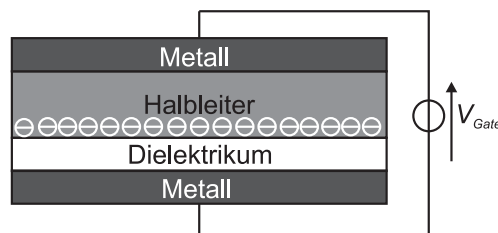


Abbildung 2.7.: Darstellung zur Veranschaulichung des Feldeffekts. Bei der MIS-Diode handelt es sich um einen Plattenkondensator, dessen Volumen zwischen den beiden Metallkontakten mit einer Schichtfolge aus einem Isolator und einem Halbleiter ausgefüllt ist. Die externe Spannung V_{Gate} bewirkt eine Ladungsträgerakkumulation an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche.

Im Feldeffekttransistor werden Ladungen wie in einer MIS-Diode an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum angereichert. Die Gegenelektrode ist jedoch nicht flächig aufgebracht, sondern wird durch den Transistorkanal in zwei Elektroden geteilt, vergleiche Abbildung 2.8. Legt man eine Spannung zwischen diesen beiden Elektroden an, so werden die akkumulierten Ladungsträger bewegt und es findet Stromfluss zwischen den Elektroden statt, der in seiner Höhe durch die an der Gateelektrode angelegte Spannung beeinflusst werden kann. Der unipolare Transistor kann so an- und ausgeschaltet werden. In den hier diskutierten Bauteilen befindet sich die Sourceelektrode (engl.: *Source*, Quelle) immer auf Erdpotential, während das Potential der Drainelektrode (engl.: *Drain*, Senke) über die angelegte Spannung V_{Drain} gesteuert werden kann. Für ambipolare Bauteile sind die Bezeichnungen von Source und Drain irreführend, da sie suggerieren, dass die Ladungsträger an der Sourceelektrode injiziert werden und in die Drainelektrode

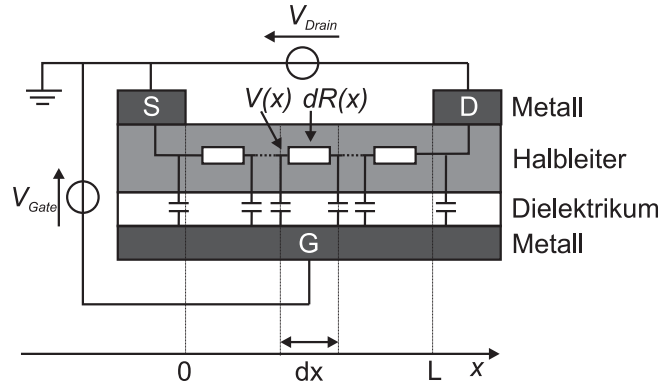


Abbildung 2.8.: Schematischer Querschnitt und Ersatzschaltbild eines OFETs. Der Aufbau ähnelt der einer MIS-Diode, nur dass die Gegenelektrode durch den Kanal in zwei Elektroden geteilt wird. Es wird ein Netzwerk aus Kondensatoren und Widerständen angenommen [26].

abfließen. In ambipolaren Transistoren werden jedoch von beiden Elektroden aus Ladungsträger injiziert und diese fließen an der jeweiligen anderen wieder ab. In Analogie zu den unipolaren Transistoren wird diese Bezeichnung jedoch beibehalten. In Elektronenakkumulation ($V_{Gate} > 0$) werden von der geerdeten Sourcelektrode, in Löcherakkumulation ($V_{Gate} < 0$) von der Drainelektrode Elektronen injiziert. Von der jeweilig anderen Elektrode erfolgt die Löcherinjektion. Folglich kann ein ambipolarer Transistor nicht ausgeschaltet werden, da immer von mindestens einer Elektrode Ladungsträger in den Kanal injiziert und durch den Kanal transportiert werden.

Der Feldeffekttransistor wird im Folgenden nach dem Modell von Schmechel et al. [26] beschrieben. Das Modell basiert auf einem eindimensionalen Netzwerk aus Kondensatoren und Widerständen, wobei Kontaktwiderstände und Diffusionsphänomene vernachlässigt werden und die Ladungsträgerbeweglichkeit als konstant angenommen wird. Abbildung 2.8 zeigt das Ersatzschaltbild des Transistors.

Der differentielle Widerstand $dR(x)$ ändert sich mit der Dichte der Elektronen $n(x)$ und Löchern $p(x)$ im Segment dx :

$$dR(x) = \frac{dx}{e_0 W (\mu_e n(x) + \mu_h p(x))} \quad (2.10)$$

W ist die Kanalbreite, e_0 die Elementarladung und μ_e bzw. μ_h die Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeit. Die Gesamtflächenladungsdichte $Q(x)$ (Summe der Elektronen- und Löcherdichte) ist durch das Potential $V(x)$ relativ zum Gatepotential und durch die Flächenkapazität C des Transistors gegeben:

$$Q(x) = C \cdot (V(x) - V_{Gate}) \quad (2.11)$$

In Gleichung 2.11 wird angenommen, dass die Ladung am Ort x nur durch die Differenz zwischen der Spannung am Ort x und der Gatespannung bestimmt wird. Elektrische Felder parallel zum Transistorkanal werden vernachlässigt. Diese Annahme ist als „gradual channel approximation“ bekannt und ist für Bauteile zulässig, deren Gatedielektrikumsdicke deutlich kleiner ist als die Kanallänge [27]. Das Potential an der Stelle x kann mit dieser Näherung mit Hilfe eines Spannungsteilers berechnet werden, wobei $R(x)$ den Kanalwiderstand zwischen Source ($x = 0$) und x und R_{tot} den Kanalwiderstand über die gesamte Kanallänge L darstellt.

$$V(x) = V_{Drain} \frac{R(x)}{R_{tot}} \quad (2.12)$$

Der Kanalwiderstand von $x = 0$ bis x ist durch Integration von $R(x)$ unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.10 gegeben:

$$R(x) = \int_0^x \frac{dx}{e_0 W (\mu_e n(x) + \mu_h p(x))} \quad (2.13)$$

Um die ortsabhängige Flächenladungsdichte $Q(x)$ zu berechnen, setzt man Gleichung 2.13 in Gleichung 2.12 und diese in Gleichung 2.11 ein. Differenziert man den Ausdruck nach dem Ort x , so erhält man folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dQ}{dx} = \frac{C V_{Drain}}{R_{tot}} \cdot \frac{1}{e_0 W (\mu_e n(x) + \mu_h p(x))} \quad (2.14)$$

zu deren Lösung entweder die Elektronen- oder die Löcherdichte, $n(x)$ oder $p(x)$, oder eine Relation zwischen beiden bekannt sein muss. Ist dies nicht der Fall, ist die Gleichung nicht vollständig bestimmt. Der physikalische Grund besteht darin, dass sowohl Elektronen als auch Löcher zum Stromfluss beitragen, die akkumulierte Nettoladung jedoch durch die Differenz der beiden Ladungsträgerdichten gegeben ist. Somit ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Ladungsmenge im Transistor und seinem Widerstand nicht gegeben. Um dieses Problem zu lösen, wird angenommen, dass Elektronen und Löcher nicht gleichzeitig am selben Ort vorliegen können und alle Ladungsträger in einer schmalen Zone rekombinieren. Die Breite der Rekombinationszone wurde mit numerischen Drift-Diffusionsrechnungen und Potentialmessungen zu 15 nm bis 500 nm abgeschätzt [28, 29]. Da der Transistorkanal typischerweise 50 μm bis 100 μm beträgt, ist er um mehrere Größenordnungen länger als die Rekombinationszone breit. Somit kann diese als infinitesimal schmal angenommen werden [30]. Aufgrund der geometrischen Abmessungen wird der Einfluss der Rekombinationszone auf die elektrischen Eigenschaften des Transistors ver-

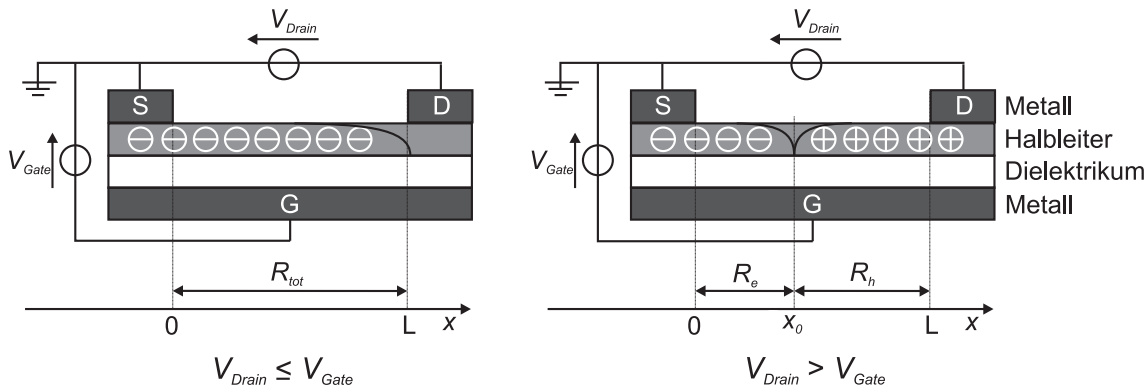


Abbildung 2.9.: Ladungsträgerverteilung im Transistorkanal bei positiven Gatespannungen. Im Fall $V_{Drain} > V_{Gate}$ ist der Gesamtwiderstand über die Summe der Teilwiderstände gegeben: $R_{tot} = R_e + R_h$.

nachlässigt und eine unendlich hohe Ladungsträgerrekombinationsrate für die Lösung der Gleichung 2.14 angenommen. Somit kann der Transistorkanal in zwei Bereiche aufgeteilt werden, wobei in einem nur Elektronen, im anderen nur Löcher vorliegen.

Dazu ist folgende Fallunterscheidung nötig:

- $V_{Drain} \leq V_{Gate}$, unipolarer Bereich:
Im gesamten Transistorkanal liegt nur eine Ladungsträgersorte vor, bei $V_{Gate} < 0V$ Löcher, bei $V_{Gate} > 0V$ Elektronen (Abbildung 2.9 links).
- $V_{Drain} > V_{Gate}$, ambipolarer Bereich:
Der Transistorkanal teilt sich in den elektronendominierten und den löcherdominierten Bereich (Abbildung 2.9 rechts).

In Abbildung 2.9 sind die beiden Fälle skizziert: im unipolaren Bereich bei $V_{Drain} \leq V_{Gate}$ liegen nur Elektronen im Kanal vor, wobei die Ladungsträgerkonzentration Richtung Drainelektrode abfällt, weil dort das über den Isolator abfallende Feld am geringsten ist. Im ambipolaren Bereich gilt $V_{Drain} > V_{Gate}$, wodurch an der Drainelektrode Löcher injiziert werden und somit beide Ladungsträgersorten gleichzeitig im Kanal vorliegen. Es wird vollständige Rekombination angenommen. Es muss also einen Ort x_0 im Kanal geben, an dem der elektronendominierte Bereich in den löcherdominierten Bereich übergeht und keine Spannung über den Isolator abfällt. Für diesen Ort gilt: $V(x_0) = V_{Gate}$ und somit $Q(x_0) = 0$.

Nun kann Gleichung 2.14 gelöst werden. Für den unipolaren Fall ($V_{Drain} < V_{Gate}$) gilt für die Flächenladungsdichte:

$$Q(x) = \begin{cases} -e_0 n(x) & \text{für } V_{Gate} > 0 \text{ V (Elektronen)} \\ e_0 p(x) & \text{für } V_{Gate} < 0 \text{ V (Löcher)} \end{cases} \quad (2.15)$$

Setzt man nun in Gleichung 2.14 die entsprechenden Flächenladungsdichten $n(x)$ und $p(x)$ ein und löst sie mit der Randbedingung $Q(0) = C \cdot V_{Gate}$, so erhält man folgende Gleichung für die Ladungsdichte:

$$Q(x) = \begin{cases} -\sqrt{C^2 V_{Gate}^2 - \frac{2C}{W\mu_n} \cdot \frac{V_{Drain}}{R_{tot}} \cdot x} & \text{für } V_{Gate} > 0 \text{ V (Elektronen)} \\ \sqrt{C^2 V_{Gate}^2 - \frac{2C}{W\mu_p} \cdot \frac{V_{Drain}}{R_{tot}} \cdot x} & \text{für } V_{Gate} < 0 \text{ V (Löcher)} \end{cases} \quad (2.16)$$

Der Gesamtwiderstand an der Drainelektrode lässt sich unter Verwendung der Randbedingung $Q(L) = C \cdot (V_{Drain} - V_{Gate})$ berechnen:

$$R_{tot} = \frac{2L}{WC\mu_{e/h}(V_{Drain} - 2V_{Gate})} \quad (2.17)$$

wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{e/h}$ je nach vorliegender Ladungsträgersorte eingesetzt werden muss. Gleichung 2.17 gilt für den gesamten Transistorkanal, solange nur eine Ladungsträgersorte vorliegt und man die Randbedingungen richtig anpasst.

Im ambipolaren Fall ($V_{Drain} > V_{Gate}$) kann man den Kanal in zwei Bereiche mit zwei Teilwiderständen aufteilen, wobei sich der Gesamtwiderstand aus der Summe der Teilwiderstände ergibt: $R_{tot} = R_e + R_h$. Es gelten folgende Gleichungen:

$$R_e = \frac{2x_0}{WC\mu_e V_{Gate}} \quad \text{und} \quad R_h = \frac{2(L - x_0)}{WC\mu_h (V_{Drain} - V_{Gate})} \quad (2.18)$$

Aus den Widerständen in Gleichungen 2.17 und 2.18 lässt sich nun der Stromfluss durch den Transistor berechnen. Im unipolaren Fall fällt die angelegte Spannung V_{Drain} über den Gesamtwiderstand R_{tot} ab. Der Drainstrom berechnet sich also aus $I_{Drain} = V_{Drain}/R_{tot}$.

Im ambipolaren Fall muss man zwei Bedingungen berücksichtigen. Über den elektro-nendominierten Bereich fällt die Spannung V_{Gate} ($I_{Drain} = V_{Gate}/R_e$) und über den löcher-dominierten Bereich die Spannungsdifferenz $V_{Drain} - V_{Gate}$ ($I_{Drain} = (V_{Drain} - V_{Gate})/R_h$)

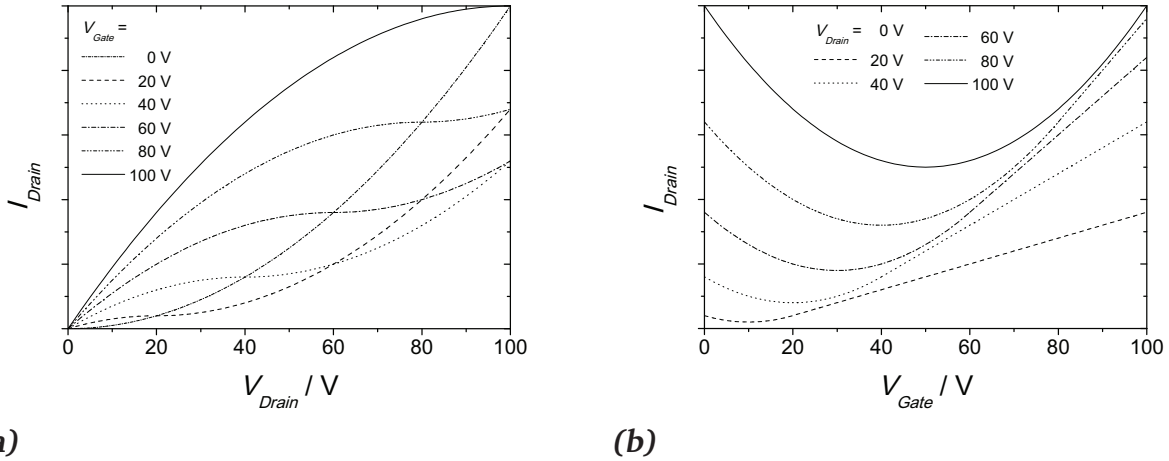


Abbildung 2.10.: Berechnete Kennlinien eines idealen ambipolaren Transistors. Gezeigt ist (a) das Ausgangskennlinienfeld und (b) das Transferkennlinienfeld. Die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern sind als gleich angenommen.

ab. Aufgrund dieser beiden Bedingungen kann die Unbekannte x_0 in den Gleichungen 2.18 eliminiert werden und man erhält den Zusammenhang für die Strom-Spannungs-Charakteristik.

$$I_{\text{Drain}} = \frac{WC}{2L} \begin{cases} \mu_e(2V_{\text{Gate}} - V_{\text{Drain}})V_{\text{Drain}} & \text{für } V_{\text{Drain}} < V_{\text{Gate}} \\ \mu_e V_{\text{Gate}}^2 + \mu_h(V_{\text{Drain}} - V_{\text{Gate}})^2 & \text{für } V_{\text{Drain}} > V_{\text{Gate}} \end{cases} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.10 sind berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien aufgetragen. Dabei wurden die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten als gleich angenommen. Die Ausgangskennlinienschar in Abbildung 2.10a zeigt die Ambipolarität des Transistors. Dabei wird bei konstanter Gatespannung die Drainspannung variiert. Betrachtet man beispielsweise die Ausgangskennlinie bei einer konstanten Gatespannung von 60 V, so erkennt man, dass für $V_{\text{Drain}} > V_{\text{Gate}}$ der Strom nicht wie in einem unipolaren Bauteil sättigt, sondern quadratisch ansteigt. Dies beruht auf der Löcherinjektion an der Drainelektrode aufgrund der Potentialverhältnisse im Transistor. Variiert man bei konstanter Drainspannung die Gatespannung, so erhält man die Transfercharakteristik, Abbildung 2.10b. Bei $V_{\text{Gate}} = 0 \text{ V}$ und $V_{\text{Drain}} > 0 \text{ V}$ fließt ein unipolarer Löcherstrom, der stark von der Drainspannung abhängt. Bei Erhöhung der Gatespannung nimmt gemäß Gleichung 2.19 der Löcherstrom ab und der Elektronenstrom zu, während der Gesamtstrom abnimmt. Nach Durchlaufen des Minimums bei $\frac{1}{2}V_{\text{Drain}}$ steigt der Gesamtstrom aufgrund des größer werdenden Anteils des Elektronenstroms wieder an. Der OFET kann also nicht ausgeschaltet werden, da entweder Elektronen oder Löcher injiziert und durch den Kanal transportiert werden.

Um nun reale Bauteile beschreiben zu können, muss eine Schwellspannung für die Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum angenommen werden. Ursache dafür sind Ladungsträgerfallen im organischen Halbleiter. Erst wenn alle Fallenzustände besetzt sind, können nachfolgend injizierte Ladungen zum messbaren Strom beitragen. Hat die Schwellspannung ein der Gatespannung entgegengesetztes Vorzeichen, so liegen bereits Ladungsträger im Halbleiter vor, so dass der Stromfluss bereits bei entsprechender Drainspannung einsetzt, ohne dass über das Feld, welches durch die Gatespannung aufgebaut wurde, Ladungsträger injiziert wurden. Da die Schwellspannung für Elektronen und Löcher unterschiedlich sein kann, empfiehlt es sich, für beide Ladungsträgersorten eine Schwellspannung einzuführen: $V_{th,e}$ für Elektronen und $V_{th,h}$ für Löcher (*engl.: threshold*, Schwellenwert).

Um in Gleichung 2.19 Schwellspannungen zu berücksichtigen, muss $V_{th,e} \geq V_{th,h}$ gelten. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, käme es bei $V_{Gate} = V_{Drain} = 0\text{ V}$ zu einer Anreicherung von Ladungsträgern im Kanal, die zur Lichtemission führen könnte. Dies würde jedoch gegen den ersten Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen.

Es ergeben sich aus der Einführung der Schwellspannungen für den Fall der Elektronenakkumulation drei Bereiche:

- | | |
|------------------------|--|
| 1. unipolarer Bereich | $V_{Drain} \leq V_{Gate} - V_{th,e}$ |
| 2. Sättigung | $V_{Gate} - V_{th,e} \leq V_{Drain} < V_{Gate} - V_{th,h}$ |
| 3. ambipolarer Bereich | $V_{Gate} - V_{th,h} \leq V_{Drain}$ |

Es ergibt sich ein Sättigungsbereich. Somit ändert sich Gleichung 2.19 folgendermaßen:

$$I_{Drain} = \frac{WC}{2L} \begin{cases} \mu_e (2(V_{Gate} - V_{th,e}) - V_{Drain}) V_{Drain} & \text{(unipolar)} \\ \mu_e (V_{Gate} - V_{th,e})^2 & \text{(Sättigung)} \\ \mu_e (V_{Gate} - V_{th,e})^2 + \mu_h (V_{Drain} - (V_{Gate} - V_{th,h}))^2 & \text{(ambipolar)} \end{cases} \quad (2.20)$$

Für den Bereich der Sättigung lässt sich aus Gleichung 2.20 die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schwellspannung aus der Transferkennlinie berechnen, wie es für unipolare OFETs üblich ist. Dazu wird $\sqrt{I_{Drain}}$ über V_{Gate} aufgetragen und der lineare Bereich gefittet. Aus der Steigung m der Geraden lässt sich die Beweglichkeit μ und aus dem Achsenabschnitt der Abszisse die Schwellspannung V_{th} berechnen, siehe dazu Gleichung 2.21.

$$\sqrt{I_{Drain}} = \underbrace{\sqrt{\frac{WC}{2L}} \sqrt{\mu}}_{\text{Steigung } m} (V_{Gate} - V_{th}) \quad \Rightarrow \quad \mu = m^2 \cdot \frac{2L}{WC} \quad (2.21)$$

Aus Gleichung 2.20 kann ebenfalls die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone berechnet werden. Im ambipolaren Bereich fließt durch den gesamten Transistor der gleiche Strom, der mit dem Strom im Sättigungsbereich gleichgesetzt werden kann. Der Strom im Sättigungsbereich entspricht dem Strom, der durch einen n-typ-Transistor mit Kanallänge x_0 fließt. Setzt man die Ströme gleich, so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen angelegten Spannungen und Position der Rekombinationszone:

$$\frac{x_0}{L} = \frac{(V_{Gate} - V_{th,e})^2}{(V_{Gate} - V_{th,e})^2 + \frac{\mu_h}{\mu_e} (V_{Drain} - (V_{Gate} - V_{th,h}))^2} \quad (2.22)$$

Um die Gleichungen 2.20 und 2.22 zu veranschaulichen, soll nun der Einfluss der Parameter Ladungsträgerbeweglichkeit und Schwellspannung auf die Strom-Spannungs-Charakteristik und die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone beschrieben werden. Abbildung 2.11a zeigt die Transfercharakteristik und die Position der Rekombinationszone für verschiedene Schwellspannungen für Elektronen $V_{th,e}$ (bei einer Schwellspannung für Löcher von $V_{th,h} = 0V$). Bei $V_{th,e} = 0V$ befindet sich das Minimum des Drainstroms bei $V_{Gate} = \frac{1}{2}V_{Drain}$. Je höher $V_{th,e}$ ist, desto weiter wird das Stromminimum zu höheren Gatespannungen verschoben, da zur Elektronenakkumulation erst $V_{th,e}$ überwunden werden muss. Die Rekombinationszone befindet sich bei $V_{th,e} = V_{Gate} = 0V$ an der Sourceelektrode und wandert unabhängig von $V_{th,e}$ mit steigender Gatespannung durch den Kanal zur Drainelektrode. Bei erhöhter $V_{th,e}$ bleibt die Rekombinationszone jedoch länger an der Sourceelektrode lokalisiert und löst sich von dieser erst bei $V_{Gate} > V_{th,e}$, nachdem $V_{th,e}$ kompensiert wurde. Bei $V_{Gate} = V_{Drain}$ erreicht die Rekombinationszone immer die Drainelektrode, da der löcherdominierte Bereich durch die Variation von $V_{th,e}$ nicht beeinflusst wird. Durch die Erhöhung der Schwellspannung wird das ambipolare Fenster des Transistors schmaler und die Rekombinationszone wandert somit in einem kleineren Gatespannungsfenster durch den Kanal.

In Abbildung 2.11b ist der Einfluss der Elektronenbeweglichkeit μ_e bei konstanter Löcherbeweglichkeit μ_h auf die Kennlinien gezeigt. Bei ausgeglichener Elektronen- und Löcherbeweglichkeit sind Strom-Spannungs-Charakteristik und Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal symmetrisch. Bei $\mu_e = 0,5\mu_h$ wird der Elektronenstrom bei hohen V_{Gate} verglichen mit dem Löcherstrom bei niedrigen V_{Gate} kleiner, bis der Transistor schließlich bei sehr unausgebalancierten Beweglichkeiten ($\mu_e = 0,01\mu_h$) unipolar erscheint.

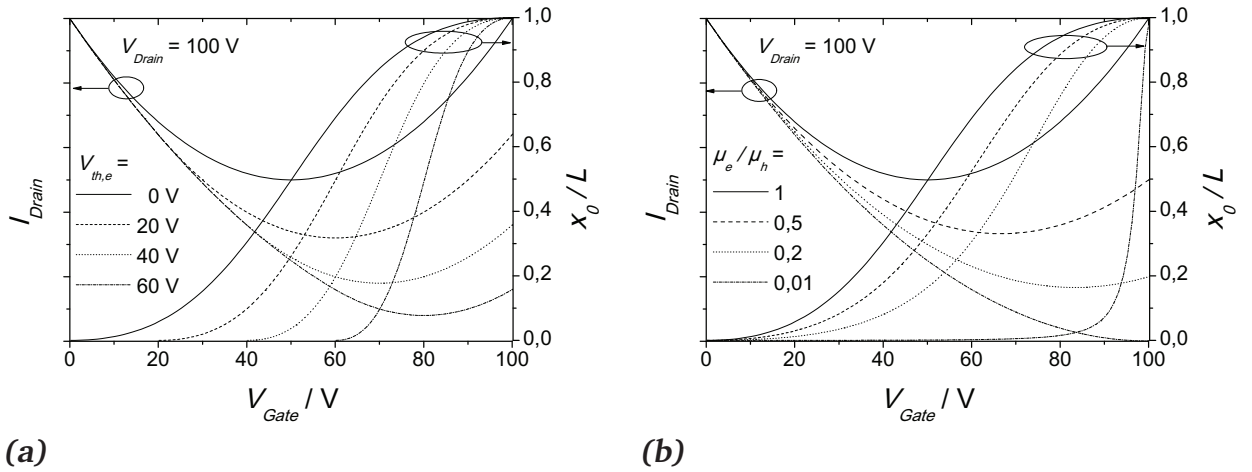


Abbildung 2.11.: Berechnete Kennlinien eines idealen ambipolaren Transistors und Position der Rekombinationszone bei $V_{\text{Drain}} = 100 \text{ V}$. (a) Die Schwellenspannung für die Elektroneninjektion $V_{\text{th},e}$ wurde bei gleichbleibender Schwellenspannung für Löcher $V_{\text{th},h} = 0 \text{ V}$ variiert. (b) Die Elektronenbeweglichkeit μ_e wurde bei gleichbleibender Löcherbeweglichkeit μ_h variiert.

Die Position der Rekombinationszone befindet sich bei $V_{\text{Gate}} = 0 \text{ V}$ unabhängig von der Beweglichkeit an der Sourcelektrode und bei $V_{\text{Gate}} = V_{\text{Drain}}$ an der Drainelektrode. Je unausgeglichener die Beweglichkeiten sind, desto asymmetrischer wird der Verlauf der Rekombinationszone durch den Kanal. Bei $\mu_e = 0,01\mu_h$ ist die Zone lange an der Sourcelektrode lokalisiert, löst sich erst bei hohen Gatespannungen von dieser und bewegt sich in einem kleinen Gatespannungsfenster durch den Kanal zur Drainelektrode. Dies zeigt, dass sich auch bei sehr unausgebalancierten Beweglichkeiten die Polarität des Transistors von löcherdominiert zu elektronendominiert ändern kann.

Im ambipolaren Regime werden sowohl Elektronen als auch Löcher im Kanal akkumuliert. Sie treffen in der durch den Kanal schiebbaren Rekombinationszone aufeinander und es kann durch Ladungsträgerrekombination zu einer sichtbaren Lichtemission kommen. Voraussetzung dafür ist, dass der verwendete Halbleiter strahlenden Exzitonenzerfall erlaubt. Nach dem Modell von Schmechel [26] ist zu erwarten, dass alle Ladungsträger vollständig rekombinieren und die Intensität der Lumineszenz zum Drainstrom proportional ist. Demnach ist die Lumineszenzintensität bei niedrigen und hohen Gatespannungen, wenn sich die Rekombinationszone am Source- bzw. Drainkontakt befindet, maximal. Im ambipolaren Regime ist die Lichtemission geringer. Dieser Verlauf entsteht durch das Minimum des Drainstroms im ambipolaren Transportregime und die vergleichsweise hohen Drainströme am Rande des ambipolaren Regimes. Abbildung 2.12a zeigt die Transferkennlinie eines polymerbasierten Transistors und die Intensität des emittierten Lichts. Es zeigt sich, dass die Lumineszenzintensität im ambipolaren Transportregime abgesehen von lokalen Maxima proportional zum Drainstrom ist. Bei niedrigen und hohen Gatespannungen fällt die Intensität der Lichtemission jedoch auf Null ab, was nicht mit dem Modell von

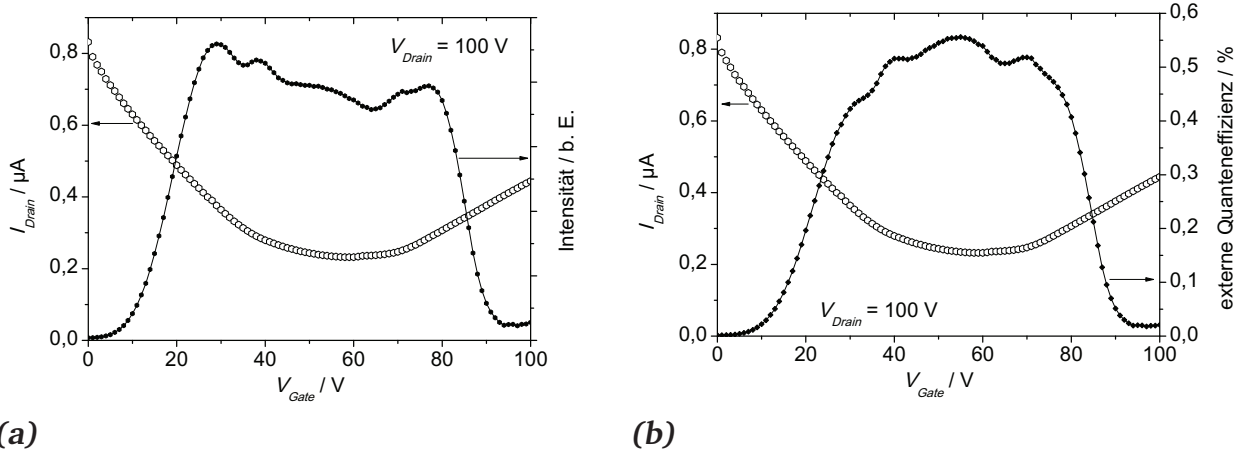


Abbildung 2.12.: (a) Transferkennlinie eines polymerbasierten Transistors bei $V_{Drain} = 100$ V. Die parallel dazu aufgezeichnete Intensität ist proportional zur Lichtemission des Transistors. (b) Transferkennlinie bei $V_{Drain} = 100$ V und berechnete externe Quanteneffizienz.

Schmechel [26] nachvollzogen werden kann. Der Grund für diesen Verlauf ist der Einfluss der Metallkontakte auf die strahlende Ladungsträgerrekombination, sobald sich die Rekombinationszone in der Nähe der Metallkontakte befindet [31, 32]. Die durch den Kanal geflossenen Ladungsträger können z.B. auf unterschiedlichen Perkolationspfaden in den Kontakt abfließen oder die gebildeten Exzitonen an den Kontakten strahlungslos zerfallen [31–33]. Folglich kommt es zu einer Verringerung der Lumineszenzintensität bei niedrigen und hohen Gatespannungen.

Die externe Quanteneffizienz (EQE) eines leuchtenden FETs kann aus dem Verhältnis zwischen emittierten Photonen (proportional zur Lumineszenzintensität) und der geflossenen Ladung (proportional zum Drainstrom) bestimmt werden. Die Berechnung der EQE ist im Anhang A.1 beschrieben. Abbildung 2.12b zeigt neben der Transferkennlinie die EQE des polymerbasierten Transistors. Die EQE zeigt nahezu konstante Werte um das Minimum des Drainstroms. Dieser Bereich deckt sich mit dem Gatespannungsfenster, in dem sich die Rekombinationszone im Kanal befindet und Elektronen- und Löcherstrom balanciert sind. In diesem Gatespannungsfenster rekombinieren alle injizierten Ladungsträger, da es unwahrscheinlich ist, dass sie an einem der Kontakte abfließen [31]. Bei niedrigen und hohen Gatespannungen sinkt die EQE auf kleine Werte ab, da die Lumineszenzintensität ebenfalls stark absinkt.

2.3 Ein Blick in die Literatur: Ambipolare, leuchtende Transistoren

Für einen ambipolaren Transistor muss die Injektion und der erfolgreiche Transport beider Ladungsträgersorten durch den Kanal an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum gewährleistet sein. Dazu können entweder elektronen- und löcherleitende Halbleiter kombiniert werden, oder ein Halbleiter erlaubt gleichzeitig den Transport beider Ladungsträgersorten.

Im ersten ambipolaren FET im Jahr 1995 wurde der Transport beider Ladungsträger von Dodabalapur et al. mit einer Schichtreihenfolge bestehend aus zwei Halbleitern mit unterschiedlichen Transporteigenschaften erreicht. Als p-leitendes Material wurde α -Hexathienylen und als n-leitender Halbleiter C₆₀ verwendet [34, 35]. Mit anderen Materialkombinationen wie z.B. α , ω -Dihexylquaterthiophen (DH4T) und N,N'-Ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimid (PTCDI-C₁₃H₂₇) konnte ebenfalls ambipolarer Transport erreicht werden [36]. Rost et al. passten die Austrittsarbeit des Kontakts an die HOMO- bzw. LUMO-Lagen der verwendeten Halbleiter Pentacen (p-Leiter) und PTCDI-C₁₃H₂₇ (n-Leiter) an, indem sie Magnesium als elektroneninjizierende und Gold als löcherinjizierende Elektrode verwendeten. So konnte eine verbesserte Ladungsträgerinjektion in die HOMO- bzw. LUMO-Lagen der Halbleiter erwartet werden, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeiten $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen und $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher betrugen [37]. 2005 präsentierten Ye et al. einen ambipolaren FET mit ausgeglichenen Ladungsträgerbeweglichkeiten ($3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) basierend auf einer Schichtreihenfolge der Halbleiter Kupfer-Phtalocyanin (CuPc) (p-Leiter) und fluoriniertem Kupfer-Phtalocyanin (FCuPc) (n-Leiter) [38]. Da CuPc und FCuPc wasser- und sauerstoffstabil sind, konnte das Bauteil sogar an Atmosphäre betrieben werden. Alle in der Literatur bekannten ambipolaren Transistoren mit Zweilagenseukturen basieren auf verdampften und nicht auf nasschemisch hergestellten Filmen. Dies liegt an der Schwierigkeit, mit nasschemischen Herstellungsverfahren Halbleiter aufeinander abzuscheiden, die dabei eine glatte Grenzfläche ausbilden.

Um ambipolaren Transport zu erreichen kann auch eine Mischung aus n- und p-leitenden Halbleitern verwendet werden. Den ersten ambipolaren polymerbasierten FET mit nennenswerten Ladungsträgerbeweglichkeiten stellten 2003 Meijer et al. vor. Sie mischten [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl-ester (PCBM) (n-Leiter) und Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-p-phenylen-vinylene (OC₁C₁₀-PPV) (p-Leiter), ein aus dem Bereich der organischen „Bulk-heterojunction“-Solarzellen bekanntes System, und wiesen ambipolaren Transport mit Beweglichkeiten von $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen und $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher nach [39]. Rost et al. zeigten, dass eine Coverdampfung von PTCDI-C₁₃H₂₇ (n-Leiter) und α -Quinquethiophene (p-Leiter) in einer ambipolaren Transistorcharakteristik resultiert [40].

Für die Realisierung ambipolarer FETs kann ebenfalls nur ein Halbleiter als aktive Schicht verwendet werden, wobei die Injektion in den Halbleiter und der erfolgreiche Transport beider Ladungsträgersorten im Halbleiter gewährleistet sein müssen. Meijer et al. stellten 2003 einen ambipolaren Transistor mit dem bis dahin als Löcherleiter bekannten Halbleiter Pentacen vor [39]. In diesem Bauteil war die Elektronenleitung nur im Vakuum und mit deutlich geringerer Beweglichkeit von $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verglichen mit der Löcherbeweglichkeit von $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu beobachten, da die Verwendung von Goldkontakten zu einer hohen Barriere für die Elektroneninjektion in das LUMO des Pentacens führte. Yasuda et al. zeigten, dass bei Verwendung von Calcium für die elektroneninjizierende und Aluminium für die löcherinjizierende Elektrode ausgeglichene Beweglichkeiten von $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher und $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen in Pentacen realisiert werden konnten [41].

Für den Elektronentransport wurden von Chua et al. gezeigt, dass Hydroxylgruppen an der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche die Elektronenleitung behindern [42]. Diese Beobachtung wurde anfangs für die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von SiO_2 nachgewiesen, später konnte sie auf hydroxylhaltige Polymere erweitert werden. Chua et al. konnten demonstrieren, dass auf organischen Dielektrika ohne Hydroxylgruppen bei Verwendung diverser organischer Halbleiter sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung in OFETs möglich ist [42]. Um Elektronentransport auf SiO_2 zu ermöglichen, können die Hydroxylgruppen mit einer Calciumschicht zwischen Dielektrikum und Halbleiter [43] oder mit einem zweiten Dielektrikum ohne Hydroxylgruppen wie z.B. Poly(methylmethacrylat) (PMMA) [44] oder Poly(vinylcyclohexan) (PVCH) [45] passiviert werden. Schmechel et al. konnten schließlich durch Wahl von Calcium bzw. Gold für die Elektronen- bzw. Löcherinjektion und Passivierung der Hydroxylgruppen des verwendeten SiO_2 mit Calcium ambipolare Pentacen-OFETs mit einer Elektronenbeweglichkeit von $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Löcherbeweglichkeit von $0,25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ herstellen.

Von Hepp et al. wurde 2003 der erste lichtemittierende Transistor vorgestellt, der auf Tetracen und Goldkontakten basierte [46]. Die Lichtemission bewies, dass sowohl Elektronen als auch Löcher in den Halbleiter injiziert werden konnten und dort strahlend rekombinierten. Jedoch zeigte der FET keine ambipolare Charakteristik: es konnte keine Elektronenleitung beobachtet werden, wobei die drei Elektroden Source, Drain und Gate im Sättigungsbereich prinzipiell die Akkumulation von Elektronen und Löchern erlaubten. So war der Ort der Lichtemission im FET von Hepp et al. an der elektroneninjizierenden Elektrode fixiert. Ein Leuchten an der Elektrode konnte ebenfalls 2004 von Sakanoue et al. an einem p-Typ Transistor mit dem aus OLEDs bekannten Polymer Poly[2-methoxy,5(2',8'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) beobachtet werden [47].

Der erste leuchtende FET mit ambipolarer Charakteristik wurde 2004 präsentiert. Er basierte auf den coverdampften Halbleitern PTCDI-C₁₃H₂₇ und α -Quinquethiophen, wobei über den Ort der Lichtemission nichts berichtet wurde [40]. Auch Dinelli et al. zeigten an einer Zweilagengstruktur aus DH4T und PTCDI-C₁₃H₂₇ ambipolaren Transport und Lichtemission, die jedoch nur an einer Elektrode stattfand [36].

Swensen et al. realisierten 2005 den ersten leuchtenden FET mit beweglicher Rekombinationszone [48]. Als Halbleiter diente das aus OLEDs bekannte Material Superyellow, wobei die Verwendung von Calcium- und Goldkontakten eine effiziente Inkjektion beider Ladungsträgersorten gewährleistete. Mit angepassten Calcium- und Goldelektroden und hydroxylfreien Dielektrika konnte auch in Pentacen und Tetracen ambipolarer Transport und eine spannungsabhängige Position der Rekombinationszone nachgewiesen werden [49, 50]. Aufgrund der Bandlücke von Pentacen von unter 2 eV lag die Emission des Pentacen-Transistors jedoch im Infrarotbereich.

Einer der effizientesten LEOFETs mit Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich beruht auf Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*alt*-benzothiadiazol) (F8BT) und wurde 2006 von Zaumseil et al. vorgestellt [31]. Mit PMMA als Dielektrikum wurde in F8BT ausgeglichener Elektronen- und Löchertransport von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht und der Ort der Lichtemission konnte mit Änderung der angelegten Spannung durch den Kanal geschoben werden. Die Verwendung von Gold für sowohl den Source- als auch den Drainkontakt bot zwar keine optimale Injektion für beide Ladungsträgerarten, war aber unumgänglich, da aufgrund des hohen Ionisationspotentials von F8BT von 5,9 eV kein Metall mit an das Ionisationspotential angepasster Austrittsarbeit gefunden werden konnte [31]. Die externe Quanteneffizienz betrug im F8BT-Transistor bis zu 1,1 % [51, 52].

Im Jahr 2010 realisierten Capelli et al. einen LEOFET basierend auf zwei Transportschichten mit der bisher höchsten berichteten externen Quanteneffizienz von 5 % [53]. Als Lochleiter wurde DH4T, als Elektronenleiter perfluorhexylsubstituiertes Quaterthiophen (DFH4T) verwendet. Zwischen diesen befand sich eine Emissionsschicht, eine Mischung aus Tris-(8-hydroxychinolinato)-aluminium (Alq₃) und 4-Dicyanomethylen-2-Methyl-6-(*p*-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM). In dieser Emissionsschicht kam es zu effizienter Rekombination der injizierten Elektronen und Löcher, da die Dreilagengstruktur einen Überlapp der Akkumulationsschichten der gegensätzlichen Ladungen und somit einen nicht strahlenden Zerfall verhinderte. Desweiteren war die Emissionsschicht dicker als die Exzitonendiffusionslänge, so dass die Ladungsträger in dieser rekombinieren mussten [33].

Ein Ziel, das von mehreren Forschungsgruppen derzeit verfolgt wird, ist die Verwirklichung eines elektrisch gepumpten organischen Lasers [51, 54–58]. Der LEOFET scheint dafür geeignet zu sein, da zum einen hohe Stromdichten in der Akkumulationsschicht der Ladungsträger auftreten und zum anderen die Lichtemission im Transistorkanal weit entfernt von den Metallkontakten stattfindet. So kann ein strahlungsloser Energietransfer von

Exzitonen an das Metall unterbunden werden. Die Quanteneffizienz der Lichtemission und der Strom durch den Transistorkanal müssen aber noch grundsätzlich gesteigert werden, damit in dem Bauteil die Bedingungen für die stimulierte Lichtemission erreicht werden können.

Die Möglichkeit, den Ort der Lichtemission mit den angelegten Spannungen zu steuern, eröffnet ebenfalls neue Aspekte für Anwendungen, wie zum Beispiel einen Transistor, dessen Emissionsfarbe von den angelegten Spannungen abhängt. In der Literatur sind mehrere Beispiele für Transistoren mit Änderung der Emissionsfarbe bekannt:

Oyamada et al. realisierten 2006 einen lichtemittierenden Transistor mit Goldkontakten, dessen Emissionsfarbe zwar nicht durch die angelegte Spannung, sondern durch eine Änderung der Schichtdicken der verwendeten Materialien variiert werden konnte [59]. Identische Bauteile mit unterschiedlichen Schichtdicken zeigten eine unterschiedliche Emissionsfarbe. Als Halbleiter wurde 1,3,6,8-Tetraphenylpyren (TPPy) mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm verwendet. Ambipolarer Transport und eine spannungsabhängige Verschiebung der Rekombinationszone konnten in der 70 nm dicken Halbleiterschicht nicht gezeigt werden. Die Ladungsträgerrekombination und somit die Lichtemission fanden nur an der Grenzfläche Dielektrikum/Sourceelektrode statt. Durch Einbettung einer 10 nm dicken TPPy-Schicht, die 1 %ig mit Rubren dotiert wurde, in die TPPy-Matrix konnte ein zweites Emissionsmaximum bei ungefähr 550 nm erreicht werden. Dieses zweite Maximum war auf eine Rekombination in Rubren zurückzuführen. Die in TPPy generierten Exzitonen diffundierten von der Grenzfläche Sourceelektrode/Dielektrikum in das Rubren und zerfielen dort strahlend. Abhängig vom Abstand zwischen Dielektrikum und dotierter Schicht änderte sich die Intensität bei 550 nm. Bei Vergrößerung dieses Abstands verringerte sich die Zahl der in Rubren ankommenden Exzitonen und die Rubrenemission wurde minimiert. Bei einem Abstand von 70 nm der dotierten Schicht war keine Rekombination in Rubren mehr zu erkennen und das reine TPPy-Spektrum wurde gemessen. Die Verschiebung der Emissionsfarbe konnte jedoch nur durch eine Änderung im Transistoraufbau und nicht durch Variation der angelegten Spannungen erreicht werden. Nakanotani et al. erreichten ebenfalls durch Dotierung eine Farbverschiebung, wobei der gezeigte Transistor, bestehend aus einer p-Distyrylbenzen-Matrix dotiert mit Tetracen, eine ambipolare Charakteristik und eine bewegliche Rekombinationszone aufwies [60].

Ke et al. stellten 2009 einen Transistor vor, dessen emittierte Wellenlänge ohne Modifikation im Aufbau geändert werden konnte [61]. Der verwendete organische Halbleiter war 2',7'-di-tert-butyl-N,N-diphenyl-7-(4-(1-phenyl-1H-benzoimidazol-2-yl)-phenyl)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amin (SPYIN). Abhängig von einer Morphologieänderung entlang der Schichtdicke zeigte SPYIN verschiedene Emissionseigenschaften. Mit einer vertikalen Änderung der Rekombinationszone an der Elektrode während des Transistorbetriebs fand die Ladungsträgerrekombination in morphologisch verschiedenen Umgebungen statt und

führte damit zu verschiedenen Spektren. Es konnten jedoch nur die Intensitäten bei verschiedenen Wellenlängen relativ zueinander geändert und nicht komplett ausgeschaltet werden. Weiter zeigte das Material SPYIN keine ambipolare Charakteristik, und die Lichtemission fand nur an einer Elektrode statt.

In dieser Arbeit werden ambipolare Transistoren mit änderbarer Emissionsfarbe vorgestellt, deren Farbänderung auf der Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal basiert.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird auf die Materialien eingegangen, die in den Transistoren als Halbleiter, Dielektrika und Kontakte verwendet wurden. Weiter wird die Bauteilherstellung beschrieben, wobei für die bei der Schichtabscheidung verwendeten Parameter und Bauteilgeometrien auf die Anhänge A.2 und A.3 verwiesen sei. Schließlich werden die Charakterisierungsmethoden zusammengefasst.

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Kontaktmetalle

Als Kontaktmetalle wurden Gold (99,995 %) von der Firma CHEMPUR und Calcium (99,95 %) von ALFA AESAR verwendet. Die Austrittsarbeit von Gold wird in der Literatur im Bereich von 4,7 eV [31] bis 5,1 eV [41] angegeben. Die Austrittsarbeit kann aufgrund von Verunreinigungen auf der Oberfläche wie Kohlenstoff oder Sauerstoff oder Behandlungen mit Lösungsmitteln um einige Zehntel Elektronenvolt schwanken [62]. Die Austrittsarbeit von Calcium liegt laut Literaturangaben im Bereich von 2,9 eV [26, 41, 63].

3.1.2 Polymere Dielektrika

Als dielektrische Materialien kamen Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Poly(vinylcyclohexan) (PVCH) zum Einsatz. Beide Dielektrika sind frei von Hydroxylgruppen. Die Verwendung von PMMA mit einer dielektrischen Konstante von 3,5 [44] als Dielektrikum ist in der Literatur bekannt [31]. Auf PVCH mit einer dielektrischen Konstante von 2,3 konnten Naber et al. 2008 [45] erstmals ambipolaren Ladungsträgertransport zeigen.

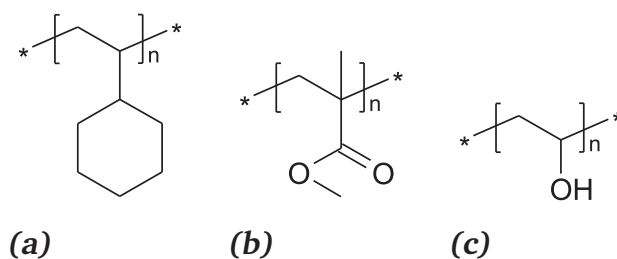


Abbildung 3.1.: Strukturformeln der verwendeten organischen Polymere (a) PVCH, (b) PMMA und (c) PVA .

Das Polymer (Poly)vinylalkohol (PVA) wurde wegen seiner Löslichkeit in Wasser verwendet. Die Strukturformeln von PMMA, PVCH und PVA sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

3.1.3 Organische Halbleiter: Polymere und Kleine Moleküle

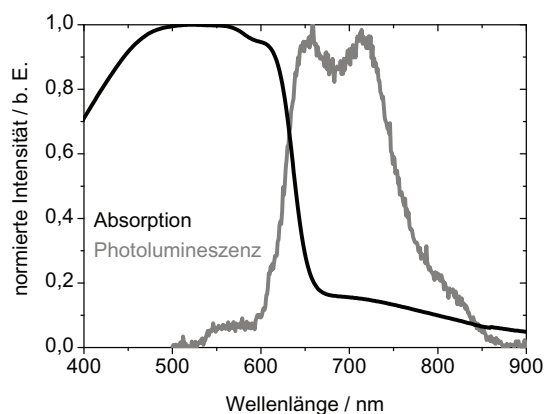
Als organische Halbleiter kamen in dieser Arbeit sowohl Polymere als auch Kleine Moleküle zum Einsatz.

Das Material Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) (Struktur in Abbildung 3.2b) ist ein reiner Lochleiter [64–66] und wurde als solcher verwendet. Die Elektronenaffinität liegt bei 2,7 eV und das Ionisationspotential bei 4,9 eV [42, 67], womit letzteres gut an die Austrittsarbeit von Gold [41] angepasst ist. Die Grenzflächenbeweglichkeit der Löcher in P3HT liegt im Bereich von 10^{-2} bis $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [42, 68–71]. P3HT absorbiert im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 650 nm und emittiert zwischen 650 nm und 750 nm, wie das Absorptions- und Photolumineszenzspektrum in Abbildung 3.2a zeigt.

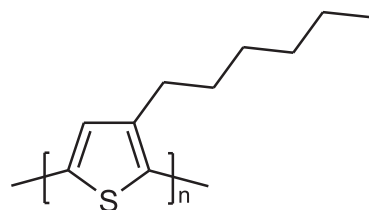
Das Material Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*alt*-benzothiadiazol) (F8BT) diente als bipolares Polymer. Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.3b gezeigt, es handelt sich um ein alternierendes Copolymer einer 9,9-di-*n*-octylfluoren- (F8) und einer Benzothiadiazol-Gruppe (BT). Die Elektronenaffinität des Materials liegt aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung der BT-Gruppe bei 3,3 eV und das Ionisationspotential liegt mit 5,7 eV bis 5,9 eV [67] verglichen mit anderen organischen Halbleitern sehr hoch. F8BT wurde bis 2005 als Elektronentransportmaterial in Leuchtdioden und photovoltaischen Zellen verwendet [72–74]. In der Literatur sind Elektronenbeweglichkeiten von ca. $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bekannt [31, 42, 72]. 2006 gelang es, neben Elektronen auch Löcher zu injizieren und ambipolaren Transport mit einer Löcherbeweglichkeit zwischen 10^{-4} und $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nachzuweisen [30, 31, 42, 52]. Aufgrund der Größe der Energielücke von 2,4 eV bis 2,6 eV ist das emittierte Licht des F8BTs sichtbar, das Photolumineszenzspektrum ist in Abbildung 3.3a gezeigt. Das Emissionsmaximum liegt bei 535 nm im grünen Spektralbereich. F8BT gehört zu den Halbleitern mit der höchsten Effizienz: Zaumseil et al. präsentierten 2006 einen auf F8BT basierenden LEOFET mit einer externen Quanteneffizienz von 0,75 % [30, 31], die, wie bereits erwähnt, von Gwinner et al. 2010 durch eine Modifikation der Elektroden auf 1,1 % [51, 52] gesteigert werden konnte.

Als Kleine Moleküle fanden Rubren und die acen-basierten Halbleiter Tetracen und Ditetracen Verwendung.

Tetracen, bestehend aus vier Benzolringen (Abbildung 3.4a), zeigt Photolumineszenz im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums mit einem Maximum bei 535 nm. Abbildung 3.5 zeigt das normierte Photolumineszenzspektrum. Wegen der sehr niedrigen Elektronenaffinität von 2,4–2,5 eV [12, 54] ist der Elektronentransport in Tetracen sehr anfällig für Verunreinigungen im Halbleiter oder im verwendeten Dielektrikum. Das Ionisations-

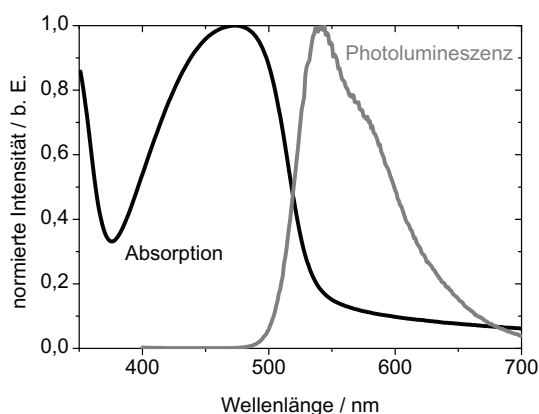


(a)

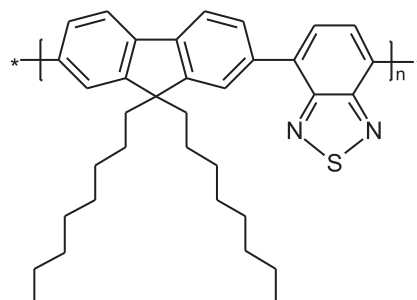


(b)

Abbildung 3.2.: (a) Absorptions- und Photolumineszenzspektrum einer P3HT-Schicht. Die Anregungswellenlänge betrug 314 nm. P3HT absorbiert bis ca. 650 nm und emittiert zwischen 650 nm und 750 nm. (b) Chemische Strukturformel der Wiederholeinheit des P3HTs.

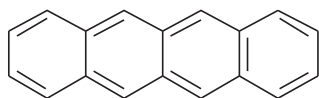


(a)

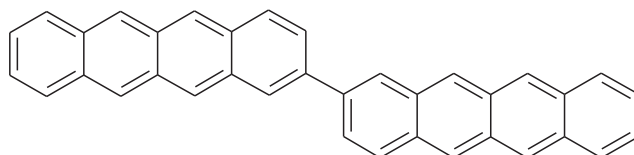


(b)

Abbildung 3.3.: (a) Absorptions- und Photolumineszenzspektrum einer F8BT-Schicht. F8BT wurde mit einer Wellenlänge von 314 nm angeregt. Die maximale Absorption des F8BTs liegt bei ca. 470 nm, das Maximum der Emission bei 540 nm mit einer Schulter bei 575 nm. (b) Chemische Strukturformel der Wiederholeinheit des F8BTs.



(a)



(b)

Abbildung 3.4.: Strukturformeln der verwendeten Acene (a) Tetracen und (b) Ditetracen.

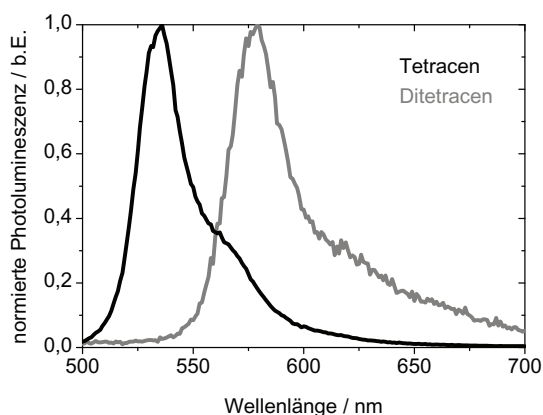


Abbildung 3.5: Normierte Photolumineszenzspektren eines Tetracen- und Ditetracenfilms. Die Anregungswellenlänge betrug 285 nm für Tetracen und 300 nm für Ditetracen. Die Emissionsmaxima liegen für Tetracen bei ungefähr 535 nm und für Ditetracen bei 580 nm.

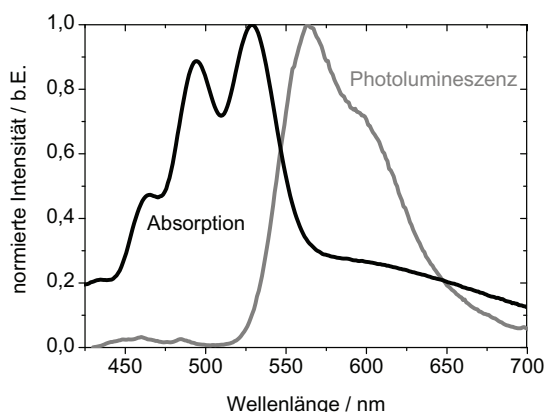
potential liegt bei 5,4 eV [54]. In einem Transistor basierend auf einem Tetraceneinkristall wurden für Löcher Ladungsträgerbeweglichkeiten von $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [54, 75] und für Elektronen von $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [54] gemessen.

Das zweite verwendete kleine Molekül war Ditetracen¹, bestehend aus zwei mal vier Benzolringen, die über eine Kohlenstoffeinfachbindung verbunden sind, wie in Abbildung 3.4b dargestellt. Ditetracen wurde erstmals 2006 exemplarisch untersucht und als Lochleiter mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorgestellt [76, 77]. Das Photolumineszenzspektrum in Abbildung 3.5 zeigt das Maximum bei 580 nm im gelb/roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Verglichen mit dem Tetracenspektrum ist es zu höheren Wellenlängen verschoben. Dies ist auf die größere Ausdehnung des π -Elektronensystems zurückzuführen, da das Ditetracen aus zwei elektronisch gekoppelten Einheiten des Tetracens besteht.

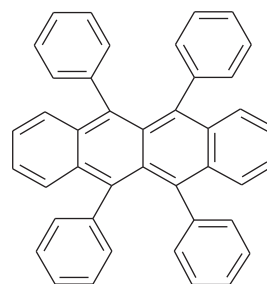
Das kleine Molekül Rubren ist als einkristalliner Halbleiter in organischen Transistoren [78–82] und als Dotierstoff für OLEDs [83] und Solarzellen [84, 85] bekannt. In dieser Arbeit wurde es aber nicht wegen seiner elektrischen, sondern wegen seiner optischen Eigenschaften verwendet. Die Absorption ist bei 530 nm maximal, während die Photolumineszenz ein Maximum bei ca. 560 nm im grün/gelben Spektralbereich besitzt. Die Spektren und die Strukturformel zeigt Abbildung 3.6.

Rubren wurde von SIGMA ALDRICH, Tetracen von TCI bezogen, Ditetracen wurde im Arbeitskreis Rehahn vom Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der TU Darmstadt synthetisiert. Die Materialien wurden vor der Verwendung mit Hilfe der Gradientensublimation (siehe Anhang A.4) aufgereinigt.

¹ Das Material Ditetracen ist durch das Patent WO/2007/000268 urheberrechtlich geschützt. Das Patent ist Eigentum der Dritte Patentportfolio Beteiligungsgesellschaft mbH & Co. KG.



(a)



(b)

Abbildung 3.6.: (a) Normiertes Absorptions- und Photolumineszenzspektrum eines Rubren-films. Die Anregungswellenlänge betrug 314 nm. Rubren absorbiert im Wellenlängenbereich zwischen 460 nm und 550 nm. Das Maximum der Emission liegt bei 565 nm mit einer Schulter bei 595 nm. (b) Strukturformel Rubren.

3.2 Bauteilherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bauteile verschiedener Geometrien hergestellt. Für die Transistoren basierend auf Kleinen Molekülen wurde der Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbau gewählt, für die Transistoren mit F8BT als Halbleiter der Bottom-Contact-Top-Gate-Aufbau. Die Schichtreihenfolge in den Transistoren gibt den verschiedenen Aufbauten ihren Namen. Entweder wurden auf dem als Gate dienenden Siliziumwafer mit 200 nm Siliziumoxid das Dielektrikum, dann der Halbleiter und schließlich die Kontakte aufgebracht (Top-Contact: Abbildung 3.7a), oder auf ein Glassubstrat als erstes die Kontakte, dann der Halbleiter, das Dielektrikum und am Schluss der Gatekontakt (Top-Gate: Abbildung 3.7b).

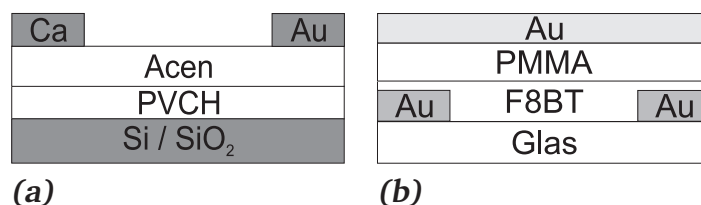


Abbildung 3.7.: Die unterschiedlichen verwendeten Transistorgeometrien: (a) Bottom-Gate-Top-Contact-Transistor und (b) Bottom-Contact-Top-Gate-Transistor.

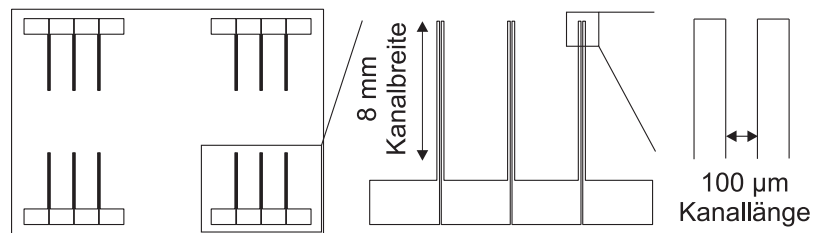


Abbildung 3.8.: Maske zur Herstellung der Kontakte in den Vakuumkammern. Es konnten pro Durchgang bis zu 12 Transistoren aufgebaut werden. In der Detailansicht sind drei Kontaktstrukturen gezeigt. Der Abstand zwischen den Kontakten definiert die Kanallänge zu $100\text{ }\mu\text{m}$, während die Kanalbreite 8 mm beträgt.

Die Schichtreihenfolge und somit die Geometrie des Transistors ist nicht beliebig, da es nicht immer möglich ist, die verwendeten Materialien in der geforderten Reihenfolge abzuscheiden. Wird ein Halbleiter aus Lösung abgeschieden, kann das verwendete Löse-mittel die zuvor aufgebraute Schicht wieder anlösen, was zu undefinierten Grenzflächen und elektrisch undichten Schichten führen kann.

Die Kontaktmetalle und die Kleinen Moleküle wurden durch thermisches Verdampfen in Hochvakuumkammern bei einem Basisdruck von $<10^{-6}$ mbar aus resistiv beheizbaren Schiffchen aus Wolfram oder Molybdän verdampft. Das System der Firma BALZERS besteht aus zwei unabhängigen Kammern, wobei in der einen die metallischen Materialien und in der anderen die organischen Halbleiter abgeschieden wurden. Diese räumliche Trennung verhinderte eine Dotierung der organischen Halbleiter mit Metallen.

Die Halbleiter und Kontakte wurden mit Hilfe von Schattenmasken auf den Substraten strukturiert. Abbildung 3.8 zeigt die Maske, mit der die Kontakte aufgebracht wurden, und in der vergrößerten Struktur die Aussparungen, mit der die Kontakte realisiert wurden. Der durch die Kontakte definierte Kanal der Bottom-Contact-Transistoren ist $100\text{ }\mu\text{m}$ lang, bei den der Top-Contact-Transistoren hängt die Kanallänge von den Kontaktmaterialien ab. Wird nur ein Metall für die Kontakte verwendet, ist auch bei den Top-Contact-Bauteilen der Kanal $100\text{ }\mu\text{m}$ lang. Nutzt man den Schattenwurf der Maske auf das Substrat aus, können Bauteile realisiert werden, die zwei verschiedene Elektrodenmaterialien in einer Ebene besitzen. Da die Schiffchen der Metalle an räumlich getrennten Orten in der Metallkammer positioniert sind, ist es möglich, die Kontakte nicht ganz deckungsgleich aufzudampfen. Durch die so entstehende Verschiebung der Kontaktmaterialien wird der Kanal von der einen Seite von einem Material, von der anderen Seite von dem anderen Material definiert. Diese Strukturierung geht auf Kosten der Kanallänge, die dadurch auf eine Länge von ca. $70\text{ }\mu\text{m}$ reduziert wird. In Abbildung 3.9a ist das Parallaxedampfen schematisch dargestellt. Abbildung 3.9b zeigt eine photographische Aufnahme parallaxegedampfter Calcium/Gold-Kontakte. Mit Hilfe des Parallaxedampfens [26] wurden bei den Acen-Transistoren Kontak-

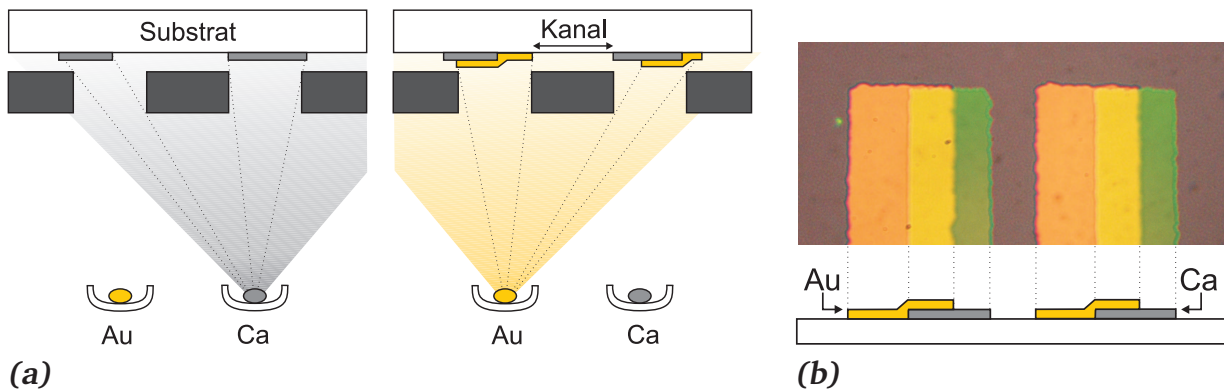


Abbildung 3.9.: Parallaxedampfen (a) Schematischer Aufbau: Aufgrund der unterschiedlichen Einfallswinkel der Metalle entsteht ein Kanal, der auf der linken Seite von Calcium und auf der rechten Seite von Gold begrenzt wird. (b) Makroskopische Aufnahme der parallaxedampften Kontakte.

te aus unterschiedlichen Metallen, in der vorliegenden Arbeit Calcium und Gold, realisiert. Es lassen sich so Kontaktmaterialien an das HOMO und LUMO des organischen Halbleiters anpassen und folglich die Transistoreigenschaften optimieren.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Schichtdickenmessung

Um die Schichtdicke der geschleuderten oder gedampften Schichten zu bestimmen, wurde ein Profilometer Dektak IIA der Firma VECCO SLOAN genutzt. Die Auflagekraft der Messspitze, mit der die Probenoberfläche abgerastert wird, ist nicht verstellbar. Deswegen eignet sich diese Methode nur für hinreichend harte Schichten, da sich die Messspitze in weiche Schichten eindrücken würde und somit keine zuverlässigen Messergebnisse liefern würde. Weichere Schichten wurden mit einem Spektralellipsometer SE850 der Firma SENTECH vermessen.

3.3.2 Rasterkraftmikroskopische Messung

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Halbleiterschichten wurden an einem MFP 3D Standalone AFM der Firma ASYLUM RESEARCH durchgeführt. Das Gerät gehört dem Center of Smart Interfaces, Technische Universität Darmstadt. Alle Aufnahmen wurden im non-contact-Modus gemacht.

3.3.3 Elektrische und optische Charakterisierung

Die Absorptionsmessungen der organischen Halbleiterschichten wurden an einem UV/VIS/NIR Spektrometer Lambda 900 der Firma PERKIN ELMER an Atmosphäre und mit einem Maya2000Pro Deep-UV Spektrometer der Firma OCEAN OPTICS in einer Handschuhbox unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Trifft eine Strahlung der Intensität I_0 auf eine Schicht mit der Dicke d , so wird I_0 gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$$

geschwächt und die transmittierte Strahlung I wird detektiert. α ist hierbei der material- und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Die Transmission T der Schicht entspricht dem Quotienten aus transmittierter Intensität I und einfallender Intensität I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d}$$

Aus Gründen der Energieerhaltung ist die Summe aus Absorption A , Transmission T und Reflexion R gleich der Intensität der einfallenden Strahlung I_0 und addiert sich zu 1. Bei vernachlässigbarer Reflexion R gilt: $A = 1 - T$. Die einfallende Strahlung I_0 wurde im Bereich von 200 nm bis 900 nm variiert.

Für Fluoreszenzmessungen stand ein Cary Eclipse Spektrometer der Firma VARIAN zur Verfügung, mit dem die Anregungswellenlänge zwischen 190 nm und 900 nm variiert werden konnte.

Die Transistoren wurden nach ihrer Herstellung im Vakuum in einer Handschuhbox unter Stickstoff-Atmosphäre bei einem Sauerstoff- und Wassergehalt von < 1 ppm vermessen. Auf einem Probentisch konnten die Transistoren über ein Mikroskop von CASCADE MICROTEC kontaktiert und über einen Semiconductor Parameter Analyser HP4155A von HEWLETT PACKARD (Agilent) betrieben werden, wie in Abbildung 3.10 skizziert. Der Halbleiteranalyator verfügt über 4 SMUs (*engl.: Source-Measurement-Unit*) als Messquellen. Es konnten Spannungen im Bereich von -100 V bis 100 V angelegt und Ströme im Bereich von pA bis A gemessen werden.

Für die photographischen Aufnahmen kamen wahlweise eine Digitalkamera NIKON Coolpix 4500 und eine Kamera OLYMPUS XC10, die an das Mikroskop angebracht werden konnten, zum Einsatz.

Die Intensität der Lichtemission wurde über eine siliziumbasierte Photodiode des Typs S1227-1010BR von HAMAMATSU (aktive Fläche von 10×10 mm) detektiert. Das Signal nahm der Semiconductor Parameter Analyser HP4155A auf. Die Bestimmung der externen Quanteneffizienz erfolgte unter der Annahme, dass die gesamte emittierte Lichtintensität auf die Photodiode trifft. Dazu wurde diese in möglichst geringem Abstand über dem Transistor angebracht.

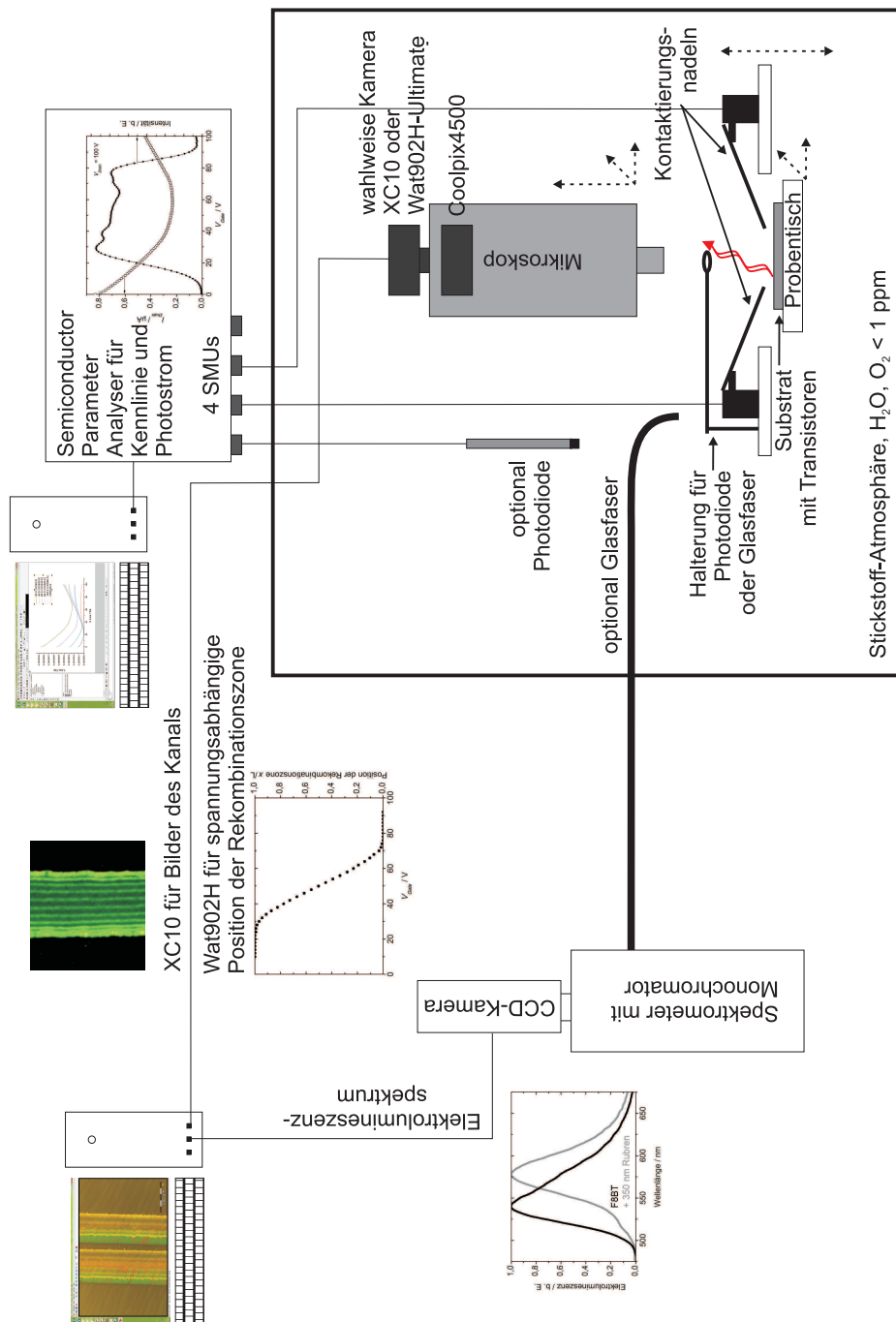


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Messaufbauten und der Handsuhbox, in der die Transistoren vermessen wurden. Der Transistor lag zur Kontaktierung auf einem Probestisch, der in x- und y-Richtung verfahren werden konnte. Der Transistor wurde mit Hilfe des Mikroskops und der darauf angebrachten Digitalkamera Coolpix 4500 über vier Nadeln und den Probestisch kontaktiert. Zur Bestimmung der emittierten Lichtintensität konnte eine Photodiode, zur Messung der Elektrolumineszenz eine Glasfaser, die das Licht in das Spektrometer leitete, über dem Transistor justiert werden. Mit den am Mikroskop angebrachten Kameras XC10 und Wat902 Ultimate wurden Aufnahmen des Transistorkanals gemacht.

Die Elektrolumineszenzspektren wurden mit einem Spektrometer bestehend aus einer PI-MAX ICCD-Kamera der Firma ROPER SCIENTIFIC und einem ACTON 2300i Monochromator aufgenommen. Das vom Transistor emittierte Licht wurde über eine Glasfaser der Firma ELTROTEC mit einem Durchmesser von 0,8 cm aus der Handschuhbox geleitet und in das Spektrometer eingekoppelt. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 10 s oder 20 s und einem Verstärkungsfaktor von 250 gemessen. Die Glasfaser und die Photodioden konnten mit einer Halterung, wie in Abbildung 3.10 dargestellt, in wenigen mm Abstand über dem Transistor befestigt werden, um das emittierte Licht möglichst vollständig zu detektieren.

Die Lichtemission aus der Rekombinationszone ist in den Transistoren als schmaler Streifen zu sehen, dessen Position im Kanal abhängig von den angelegten Spannungen ist. Um die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Gatespannung wurde bei konstanter Drainspannung in 2 V-Schritten erhöht und bei jedem Schritt ein Bild der Rekombinationszone im Kanal aufgenommen. Als Kamera wurde die Wat902H-Ultimate von WATEC verwendet, die eine Aufnahme sehr lichtschwacher Signale in schwarzweiß erlaubt. Die Bilder der Rekombinationszone konnten direkt mit den angelegten Spannungen korreliert werden. Um aus den Bildern die Lage der Rekombinationszone zu bestimmen, wurden diese entlang des Kanals integriert. Das Resultat ist ein Intensitätsprofil entlang des Kanals für die während der Bildaufnahme angelegten Spannungen. Das Maximum des Profils wurde als Position der Rekombinationszone x_0 angenommen.

3.3.4 Oberflächenanalyse mittels Photoelektronenspektroskopie

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist es möglich, Informationen über die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit des untersuchten Festkörpers zu erhalten. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe der PES die Oberfläche eines polymeren Halbleiters auf Rückstände eines anderen Polymers untersucht.

Die PES beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Durch Bestrahlung der Probe mit hochenergetischer Röntgen-Strahlung werden Elektronen aus den Rumpfniveaus der Probe herausgeschlagen, nach ihrer kinetischen Energie getrennt und detektiert. Das erfolgreiche Herauslösen eines Elektrons aus einem Rumpfniveau setzt voraus, dass die Energie der Strahlung $h\nu$ größer ist als die Summe aus Bindungsenergie eines Orbitals E_{Bindung} und der Austrittsarbeit der Probe ϕ_{probe} , wie in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

Als Referenz der Bindungsenergieskala gilt die Fermi-Energie E_{Fermi} . Während der Messung sind Probe und Spektrometer leitend miteinander verbunden, womit sich die Fermi-Niveaus angleichen. Da das Spektrometer mithilfe ionenstrahlgeätzter Metallproben (Au, Ag, Cu) für jede Messreihe neu kalibriert wird, ist die Austrittsarbeit des Spektrometers

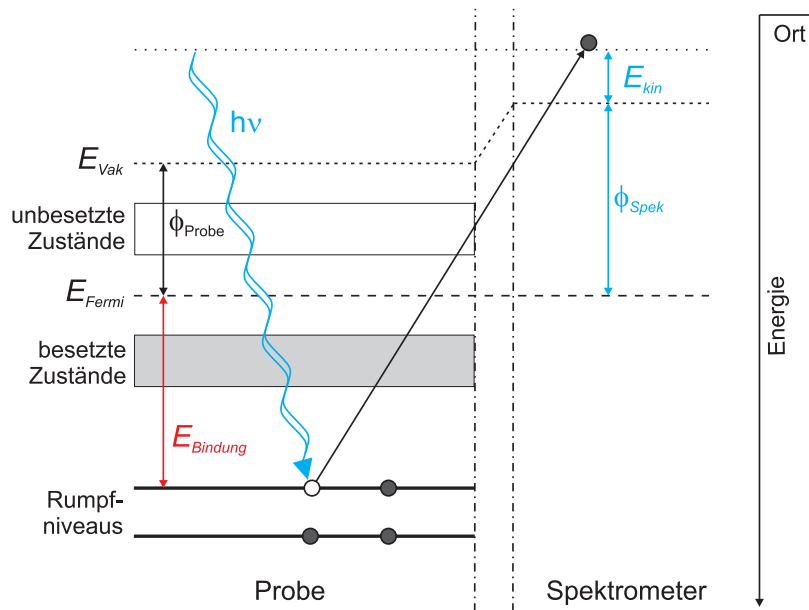


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts. Bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Fermienergie der Referenzpunkt der Bindungsenergieskala. Blau dargestellt sind die gegebenen oder gemessenen Parameter, rot die errechneten Bindungsverhältnisse der Elektronen.

ϕ_{Spek} bekannt und die gemessene, kinetische Energie wird unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Probe} . Ein herausgelöstes Elektron muss die Energie $\phi_{Spek} + E_{Bindung}$ überwinden.

$$E_{kin} = h\nu - (\phi_{Spek} + E_{Bindung}) \quad (3.1)$$

Über Gleichung 3.1 können über Energie der Strahlung $h\nu$, Austrittsarbeit ϕ_{Spek} und kinetische Energie E_{kin} (in Abbildung 3.11 blau dargestellt) Aussagen über atomare Bindungsverhältnisse der Elektronen $E_{Bindung}$ (rot dargestellt) gemacht werden. Somit können über die Bindungsverhältnisse der Elektronen Erkenntnisse über die Atome und deren Bindungsverhältnisse auf der Oberfläche gewonnen werden.

Die PES-Messungen wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen am integrierten PHI 5700 Multitechnik Oberflächenanalysesystem (DAISY-Mat: DArmstädter Integriertes System für Materialforschung) des Fachgebietes Oberflächenforschung von Prof. Jaegermann, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt durchgeführt. Als Anregungsstrahlung wurde monochromatische Al-K α -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet. Die emittierten Photoelektronen wurden mit einem Concentric Hemispherical Analyser unter einem Winkel von 90° zur einfallenden Röntgenstrahlung nach ihrer kinetischen Energie getrennt und durch Channeltrons detektiert.

Teil I.

Ambipolare, lichtemittierende Transistoren

4 Farbwechsel aufgrund der vertikalen Bewegung der Rekombinationszone

In diesem Kapitel wird ein leuchtender Transistor vorgestellt, dessen Emissionsfarbe durch die angelegte Spannung geändert werden kann. Basierend auf dem in der Literatur bekannten ambipolaren Ditetracen-Transistor [50] wird ein Konzept für einen Transistor mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe entwickelt. Der FET besitzt einen Schichtaufbau aus zwei Halbleitern mit unterschiedlichen Lumineszenzeigenschaften, wobei die verwendeten Halbleiter die Farbe des emittierten Lichts und die angelegte Spannung den Wechsel bestimmen.

4.1 Der Ditetracen-Transistor

Der Transistor mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe beruht auf dem ambipolaren Ditetracen-Transistor, der 2009 erstmals von Schidleja et al. [50, 86] präsentiert wurde. Im Folgenden soll der Ditetracen-Transistor basierend auf dem Aufbau von Schidleja [50] und das daraus entwickelte Konzept für das zwei Farben emittierende Bauteil vorgestellt werden.

Der Ditetracen-Transistor wurde in einem Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbau, der schematisch in Abbildung 4.2b gezeigt ist, realisiert. Um effizienten Ladungstransport zu gewährleisten, wurde auf einen Si-Wafer mit 200 nm SiO_2 das Polymer PVCH als zweites Dielektrikum aufgebracht, bevor die halbleitende Ditetracen-Schicht aufgedampft wurde. PVCH enthält keine Hydroxylgruppe in der Wiederholeinheit und erlaubt Elektronen- und Lochtransport [45]. Calcium-/Goldkontakte ermöglichen eine gute Ladungsträgerinjektion in den Halbleiter wie in Abbildung 4.1 schematisch gezeigt ist, und vervollständigten den Transistor.

An der Transfercharakteristik kann die Ambipolarität des OFETs gezeigt werden. Dabei wird bei konstanter Drainspannung von hier 100V die Gatespannung von 0V bis 100V durchgeföhren und die Polarität des OFETs währenddessen von löcherdominiert zu elektronendominiert geändert. Abbildung 4.2a zeigt die Transfercharakteristik für den Ditetracen-Transistor mit Calcium-/Goldkontakten und die parallel dazu aufgenommene

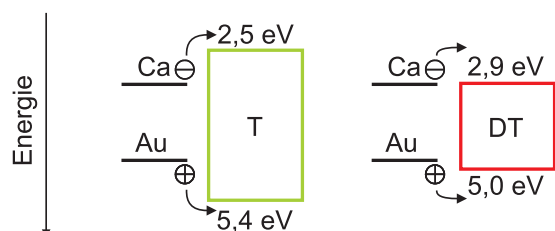


Abbildung 4.1: HOMO- und LUMO-Lagen von Tetracene (T) und Ditetracen (DT). Die Austrittsarbeiten der verwendeten Kontaktmaterialien Calcium und Gold sind angedeutet.

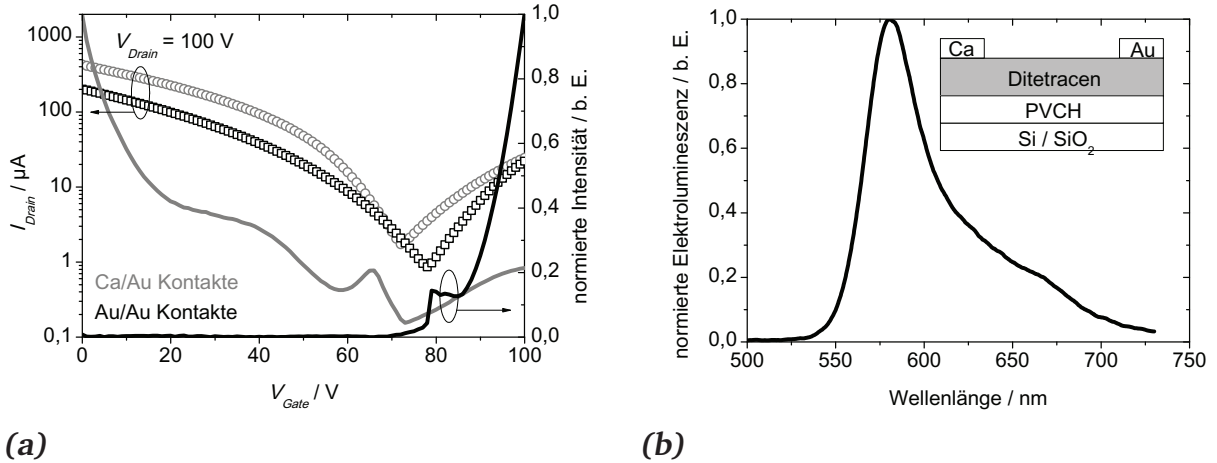


Abbildung 4.2.: Der Ditetracen-Transistor mit Calcium-/Gold- und Gold-/Goldkontakten und PVCH als Dielektrikum. (a) Drainstrom und normierte Intensität der Lumineszenz gegen Gatespannung. Die unterschiedlichen Lumineszenzprofile können durch die Kontaktvariation von Calcium zu Gold erklärt werden. (b) Elektrolumineszenzspektrum mit einem Maximum bei 580 nm und Aufbau des Transistors: Si / SiO₂ / PVCH (85 nm) / Ditetracen (50 nm) / Ca/Au bzw. Au/Au-Kontakte (50 nm).

Intensität des emittierten Lichts. Bei niedrigen und hohen Gatespannungen zeigte der Transistor höhere Drainströme als im Gatespannungsfenster zwischen 60 V und 80 V, in dem der Drainstrom ein Minimum durchlief. Das Regime des Transistors änderte sich dabei von löcherdominiert zu elektronendominiert. Die aus den löcher- und elektronendominierten Bereichen berechneten Ladungsträgerbeweglichkeiten betrugen für Löcher $1,26 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für Elektronen $3,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Schwellspannungen von -25 V für Löcher und 65 V für Elektronen definierten den ambipolaren Gatespannungsbereich zwischen 65 und 75 V. In diesem ambipolaren Fenster befanden sich Elektronen und Löcher zur gleichen Zeit im Kanal und konnten strahlend rekombinieren. Da die Bandlücke des Ditetracens im sichtbaren Spektralbereich liegt, kam es zu einer mit dem Auge erkennbaren Lichtemission. Das Spektrum ist mit einem Maximum bei 580 nm im roten Spektralbereich in Abbildung 4.2b gezeigt.

Abbildung 4.2a zeigt ebenfalls die Auftragung der Intensität der Elektrolumineszenz gegen Gatespannung des Ditetracen-Transistors mit Calcium-/Goldkontakten. Widersprüchlich zum gebräuchlichen Transistormodell [26] trat nicht nur im ambipolaren Bereich, in dem sowohl Löcher als auch Elektronen im Transistorkanal vorliegen, sondern auch im unipolaren p-Typ-Bereich Lichtemission auf. Um die Herkunft dieser Emission im unipolaren Bereich zu untersuchen, wurde von Schidleja [50, 87] eine Variation der Kontakte durchgeführt, die hier noch einmal dargestellt wird. Der Calciumkontakt wurde durch einen Goldkontakt ersetzt, was die Erhöhung der Injektionsbarriere für Elektronen auf ca. 2 eV zur Folge hatte (siehe auch Abbildung 4.1). Der ambipolare Charakter, gekennzeichnet

durch den steigenden Drainstrom bei niedrigen und hohen Gatespannungen, wurde durch die Variation der Sourceelektrode nicht beeinflusst, wie die ebenfalls in Abbildung 4.2a gezeigte Transfercharakteristik des Transistors mit Gold/Gold-Kontakten deutlich macht. Der Drainstrom lag bei niedrigen und hohen Gatespannungen im gleichen Bereich wie der Drainstrom des Transistors mit Calcium/Gold-Kontakten und durchlief bei ca. 70 V ein Minimum. Die Ladungsträgerinjektion wurde also durch das Austauschen der Kontakte nicht wesentlich beeinflusst. Im Gegensatz zur Strom-Spannungs-Charakteristik unterschied sich der Verlauf der Lumineszenzintensität dieses Transistors deutlich vom Verlauf des Transistors mit Calcium/Gold-Kontakten. Während die Emissionsintensität am Drainkontakt für beide Transistoren ein ähnliches Verhalten zeigte, so änderte sie sich bei einem Austausch von Calcium gegen Gold als Sourceelektrode im löcherdominierten Bereich erheblich: die Lumineszenz im p-Typ-Bereich an der Sourceelektrode wurde vollkommen unterdrückt. Dieses Verhalten zeigt eindeutig, dass die unterschiedlichen Lumineszenzverläufe durch die Kontaktvariation entstanden sind.

Im Ditetracen-Transistor mit Calcium-/Goldkontakten war der Calciumkontakt mit einer Austrittsarbeit von 2,9 eV [41] an das LUMO des Ditetracens mit 2,8 – 3,0 eV [87] relativ gut angepasst, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist. Der gute Kontakt zwischen Calcium und Ditetracen führt nach Schidleja [50] zu einem Elektronentransfer von Calcium in das Ditetracen und somit zu einem stabilen Elektronenreservoir im Halbleiter in der Nähe des Kontakts [50, 87, 88]. Wird der Transistor im unipolaren p-Typ-Regime bei niedrigen Gatespannungen betrieben, so werden Löcher am Drainkontakt injiziert und fließen durch den Kanal zur Sourceelektrode. Dort können sie entweder in den Calciumkontakt abfließen oder sie treffen auf die Elektronen aus dem Reservoir unter dem Calciumkontakt. Da sich das Reservoir einige nm in den Halbleiter erstrecken kann, finden Exzitonenbildung und Rekombination weit genug vom Kontakt entfernt statt, so dass es zu einem strahlenden Zerfall der Elektronen-Loch-Paare kommen kann. Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Zerfall der Exzitonen an der Metallelektrode wird folglich verringert. Durch die Änderung des Sourcemetalls von Calcium zu Gold wird die Ausbildung des Elektronenreservoirs unter dem Calciumkontakt aufgrund der Injektionsbarriere für Elektronen von ca. 2 eV vollständig unterdrückt und die Löcher fließen ohne zu rekombinieren in den Goldkontakt ab. Dieses Verhalten zeigt, dass die Lumineszenz im unipolaren p-Typ-Regime durch die Ausbildung eines Ohm'schen Kontakts zwischen Calcium und Ditetracen entsteht.

Reynaert et al. [89] führen die Emission am Calciumkontakt in einem tetracenbasierten Transistor auf eine Reaktion bei der Abscheidung von Tetracen auf Calcium zurück, welche einen löcherblockierenden Komplex an der Grenzfläche zur Folge hat. Aufgrund dieser löcherblockierenden Schicht können die Löcher nach Reynaert et al. nicht in die

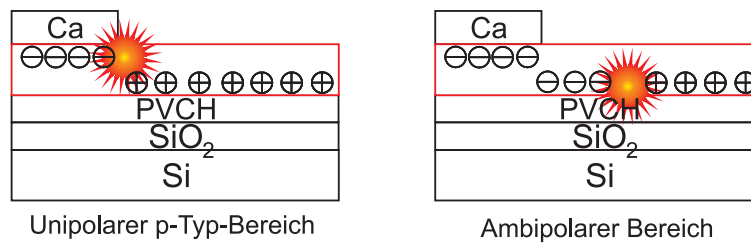


Abbildung 4.3.: Skizzierung des Ortes der Rekombinationszone im unipolaren p-Typ-Bereich (links) und im ambipolaren Bereich (rechts) in einem Ditetracen-Transistor. Die Rekombination findet im unipolaren p-Typ-Bereich an der Calcium/Ditetracen-Grenzfläche und im ambipolaren Bereich an der Ditetracen/PVCH-Grenzfläche statt.

Calciumelektrode abfließen und rekombinieren mit den am Calcium injizierten Elektronen strahlend. Es könnte sein, dass es bei der Abscheidung von Calcium auf Ditetracen zu einem ähnlichen Phänomen kommt.

Ändert man das Transportregime des Transistors von unipolar zu ambipolar, so läuft die Position der Rekombinationszone von der Sourceelektrode durch den Kanal, bis sie schließlich die Drainelektrode erreicht [87]. Im ambipolaren Regime, in dem die Lichtemission in der Mitte des Kanals stattfindet, rekombinieren die Ladungsträger an der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche. Im unipolaren p-Typ-Regime findet die Ladungsträgerrekombination im Bereich des Ladungsträgerreservoirs statt, dass sich vom Calciumkontakt aus einige nm in den Halbleiter erstecken kann. Folglich bewegt sich die Position der Rekombinationszone nicht nur horizontal vom Calcium- zum Goldkontakt durch den Kanal, sondern auch vertikal von der Calcium/Ditetracen-Grenzfläche zur Ditetracen/PVCH-Grenzfläche. Der Ort der Rekombinationszone in den verschiedenen Bereichen ist in Abbildung 4.3 skizziert.

Auf dieser vertikalen Bewegung der Rekombinationszone beruht das Konzept zur Realisierung des spannungsabhängig verschiedene Farben emittierenden Transistors, der nun vorgestellt werden soll. In diesem Transistor dient Ditetracen wegen seiner weitgehend ausgeglichenen Ladungsträgerbeweglichkeiten als Transport- und Emissionsschicht auf PVCH. Auf die rot emittierende Ditetracen-Schicht wird ein zweiter organischer Halbleiter, Tetracen, mit Lumineszenz im grünen Spektralbereich abgeschieden, bevor die Kontakte aufgebracht werden. Bewegt sich nun die Rekombinationszone abhängig von der angelegten Spannung durch den so entstandenen parallelen Schichtaufbau, so findet die Rekombination entweder im unteren Halbleiter Ditetracen oder im oberen Halbleiter Tetracen statt und es kann mit unterschiedlichen Lumineszenzfarben gerechnet werden.

4.2 Der Tetracen-Transistor

Tetracen ist ein bipolarer Halbleiter mit einem HOMO bei 5,4 eV und einem LUMO bei 2,4–2,5 eV [12, 54] (siehe Abbildung 4.1), die Bandlücke beträgt somit ca. 3 eV und liegt wie bei Ditetracen im sichtbaren Spektralbereich. Abbildung 4.4a demonstriert, dass Tetracen in einem Transistoraufbau mit PVCH als Dielektrikum und Calcium-/Goldkontakten eine ambipolare Charakteristik zeigte und die Lichtemission ebenfalls im unipolaren p-Typ-Bereich erfolgte. Der Kontakt zwischen Calcium und Tetracen führte wie im Ditetracen-Transistor zu einem Elektronenreservoir unter dem Calciumkontakt, so dass die Löcher, die im unipolaren p-Typ-Bereich Richtung Sourcelektrode fließen, entweder in diese abfließen oder mit den Elektronen des Reservoirs strahlend rekombinieren konnten. Das Elektrolumineszenzspektrum mit einem Maximum bei 530 nm im grünen Spektralbereich ist in Abbildung 4.4b gezeigt.

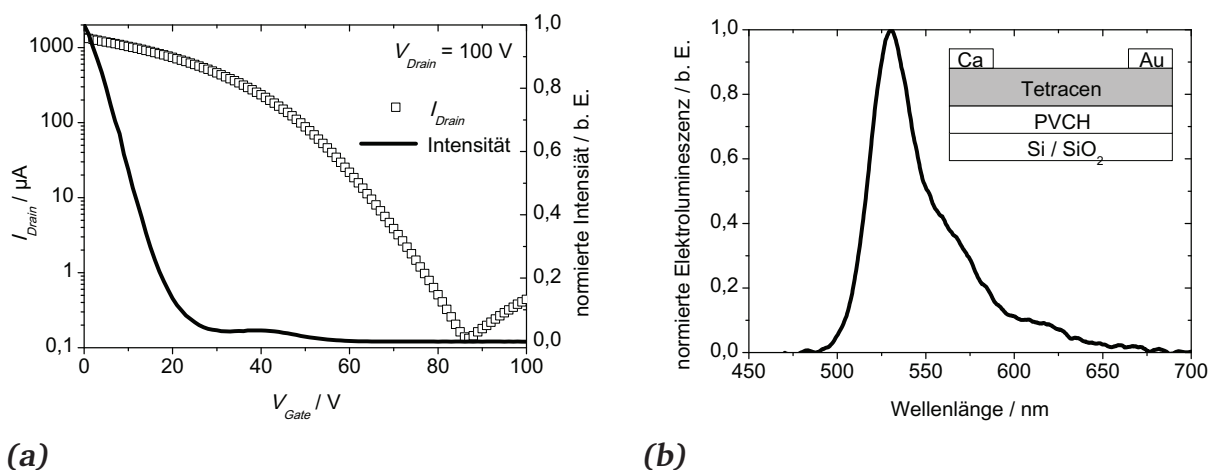


Abbildung 4.4.: Der Tetracen-Transistor mit Calcium-/Goldkontakten und PVCH als Dielektrikum. (a) Drainstrom und Intensität gegen Gatespannung. (b) Elektrolumineszenzspektrum mit einem Maximum bei 530 nm; Aufbau des Transistors: Si / SiO₂ / PVCH (85 nm) / Tetracen (50 nm) / Ca/Au (50 nm).

Tetracen fungierte im angestrebten Transistoraufbau als obere Schicht im Halbleiterstapel in erster Linie als Emitterschicht und nicht als Transportschicht. Zum einen sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten mit $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Elektronen und $4,4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher nicht so ausgeglichen wie in Ditetracen. Zum anderen besitzt Tetracen eine größere Energielücke. Dadurch kann eine bessere Injektion der Ladungsträger von Tetracen in Ditetracen erwartet werden als umgekehrt und so mit einem leitfähigen Kanal gerechnet werden. Das Auslesen der Ladungsträger von Ditetracen über Tetracen kann hingegen wegen der Injektionsbarriere von Ditetracen in Tetracen beeinträchtigt sein. Ein weiterer Vorteil, wenn Tetracen die oben liegende Halbleiterschicht

bildet, ist, dass Reabsorption des in Ditetracen emittierten Lichts in Tetracen nahezu ausgeschlossen werden kann, da das Absorptionsspektrum von Tetracen mit einem Maximum bei 520 nm [90] nur einen geringen Überlapp mit dem Elektrolumineszenzspektrum von Ditetracen (Abbildung 4.2b) zeigt.

4.3 Der Ditetracen/Tetracen-Transistor

Der Transistoraufbau, basierend auf dem Halbleiterstapel von Ditetracen und Tetracen, ist in Abbildung 4.5a gezeigt. Der Schichtaufbau bestehend aus einer 30 nm dicken Ditetracen- und einer 60 nm dicken Tetracenschicht wurde auf einer dielektrischen Schicht aus PVCH und Si/SiO₂ aufgebracht. Als Kontakte dienten wieder Calcium und Gold. Die HOMO/LUMO-Lagen des resultierenden Aufbaus sind in Abbildung 4.5b skizziert. Die Transfercharakteristik (Abbildung 4.6) zeigt, dass die Injektionsbarrieren von ca. 0,4 eV für Elektronen und Löcher zwischen Tetracen und Ditetracen die Ambipolarität des Bauteils nicht wesentlich beeinflussten. Der Löcherstrom lag in der gleichen Größenordnung wie in den Transistoren mit nur einer Halbleiterschicht, der Elektronenstrom hingegen lag zwischen dem des Ditetracen-Transistors und dem des Tetracen-Transistors, was darauf zurückzuführen ist, dass die Elektronenbeweglichkeit in Tetracen geringer ist als in Ditetracen. Die Schwellspannungen definierten das ambipolare Gatespannungsfenster zwischen 71 V und 83 V.

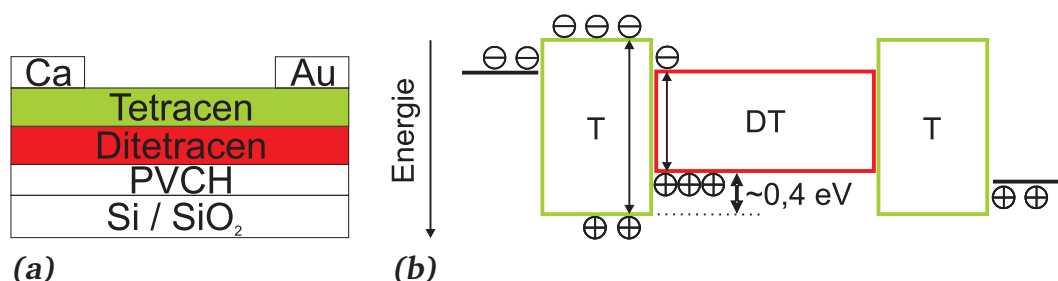


Abbildung 4.5.: (a) Der Ditetracen/Tetracen-Transistor mit Calcium-/Goldkontakten und PVCH als Dielektrikum. Aufbau des Transistors; Si / SiO₂ / PVCH (85 nm) / Ditetracen (30 nm) / Tetracen (60 nm) / Ca/Au (50 nm). (b) Schematische HOMO/LUMO-Lagen und Kontakte im Ditetracen(DT)/Tetracen(T)-Transistor. Im p-Typ-Bereich kann es zu einer Aufstauung von Löchern an der Ditetracen/Tetracen-Grenzfläche kommen.

Der spannungsabhängige Verlauf der Lumineszenz in Abbildung 4.6 zeigt, dass es auch in diesem Bauteil zu einer Lichtemission im unipolaren p-Typ-Bereich kam. Die Löcher, die im unipolaren p-Typ-Bereich durch den Kanal getrieben wurden, überwand die Barriere von 0,4 eV zwischen den HOMOs von Ditetracen und Tetracen und rekombinierten mit den Elektronen aus dem ausgebildeten Reservoir unter dem Calciumkontakt strahlend. Das Elektrolumineszenzspektrum bei einer Gatespannung von 0 V und einer Drainspan-

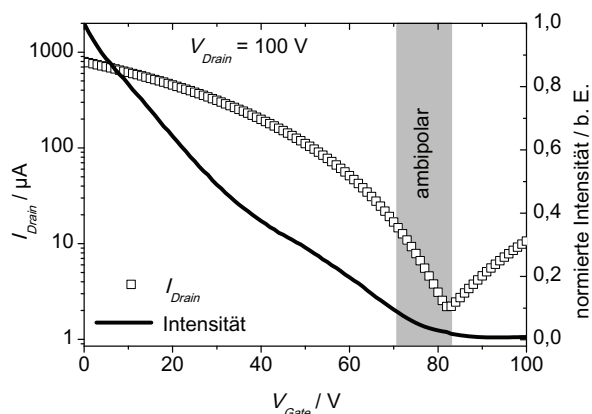
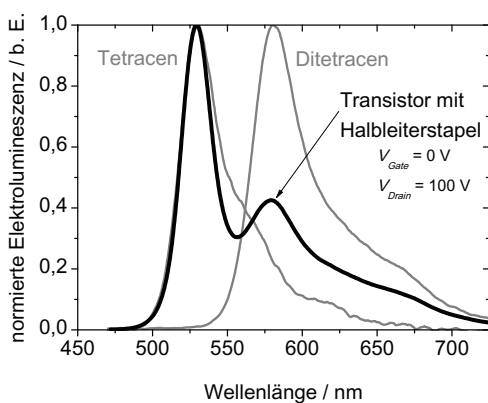


Abbildung 4.6: Der Ditetracen/Tetracen-Transistor mit Calcium-/Goldkontakten und PVCH als Dielektrikum. Drainstrom und Lumineszenzintensität gegen Gatespannung.

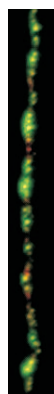
nung von 100V in Abbildung 4.7a zeigt ein Maximum bei 530 nm und ein weiteres bei 580 nm. Das Maximum bei 530 nm deutet darauf hin, dass die Ladungsträger im Tetracen, also in der oberen Schicht des Halbleiterstapels, direkt unter dem Calciumkontakt rekombinierten. Das zweite Maximum bei 580 nm legt eine Emission des Ditetracens nahe, dessen Elektrolumineszenzspektrum bei 580 nm ein Maximum aufweist.

Abbildung 4.7b zeigt eine makroskopische Aufnahme der schmalen Rekombinationszone bei $V_{Gate} = 0V$ und $V_{Drain} = 100V$. Die grüne Emission des Tetracens wird von rot leuchtenden Bereichen entlang der Rekombinationslinie unterbrochen. Das lässt auf Bereiche dominanter Ditetracenemission schließen. Somit setzte sich das Spektrum bei $V_{Gate} = 0V$ in Abbildung 4.7a auf einer örtlich getrennten Emission von Tetracen und Ditetracen zusammen.

Ein Grund dafür könnte sein, dass die Injektionsbarriere von ca. 0,4 eV zwischen den HOMOs der Halbleiter zu einer erschwerten Löcherinjektion von Ditetracen in Tetracen geführt haben könnte. Die durch den Kanal fließenden Löcher könnten sich an der Grenzfläche Ditetracen/Tetracen teilweise aufgestaut haben und dort mit den Elektronen rekombiniert sein, die noch nicht in Tetracen rekombiniert waren und ohne eine Barriere zu



(a)



(b)

Abbildung 4.7: (a) Elektrolumineszenzspektrum des Ditetracen/Tetracen-Transistors bei $V_{Gate} = 0V$ und $V_{Drain} = 100V$. Es ist ersichtlich, dass sich das Spektrum aus dem reinen Tetracen- und dem reinen Ditetracenspektrum zusammensetzt. (b) Makroskopische Aufnahme der Rekombinationszone. Es ist neben der grünen Emission des Tetracens auch die rote des Ditetracens zu erkennen.

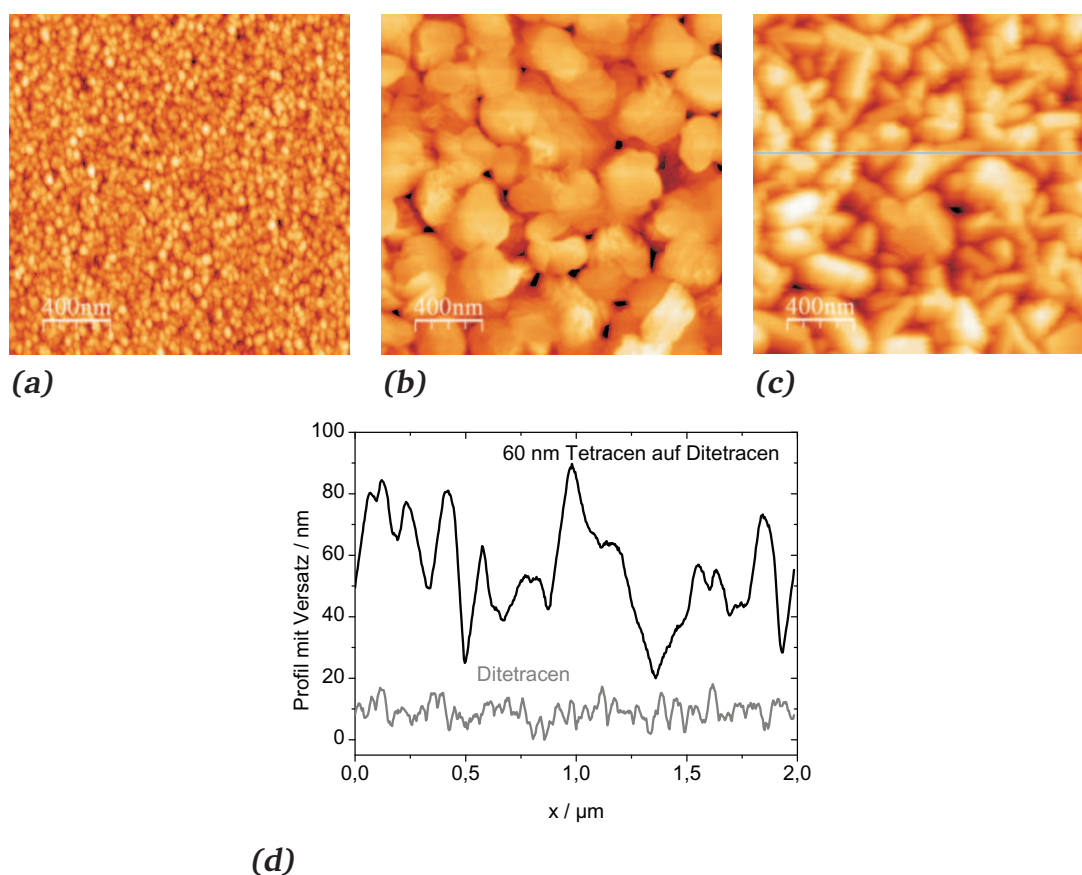


Abbildung 4.8.: AFM-Aufnahmen von (a) 50 nm Ditetracen, (b) 50 nm Tetracen und (c) 60 nm Tetracen auf 30 nm Ditetracen. (d) Profil von Ditetracen und Tetracen auf Ditetracen. Alle Schichten sind auf PVCH aufgebracht.

überwinden in Ditetracen injiziert werden konnten. Abbildung 4.5b skizziert die HOMO- und LUMO-Lagen. Somit wäre es neben einer Rekombination in Tetracen auch zu einer Rekombination in Ditetracen gekommen.

Eine andere Begründung für dieses Phänomen liefern die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.8, welche die Topographie der auf PVCH aufgedampften, halbleitenden Schichten zeigen, wie sie im Transistor vorlagen. Die Abbildungen 4.8a und 4.8b veranschaulichen, dass Ditetracen auf PVCH in Kristalliten mit einer Korngröße von ungefähr 40 nm vorlag, während Tetracen auf PVCH Kristalle mit einer Größe von etwa 300 nm bildete. Die Rauigkeit lag für Ditetracen bei ca. 10 nm und für Tetracen bei ca. 30 nm. Die AFM-Aufnahme des Schichtaufbaus, der im Transistor zum Einsatz kam, zeigt in Abbildung 4.8c die Topographie einer 60 nm dicken Tetracen-Schicht auf einer 30 nm dicken Ditetracen-Schicht auf PVCH. Die Form der Tetracen-Kristalle änderte sich von gleichmäßig ausgerichtet (Abbildung 4.8b) zu unregelmäßig langgezogen (Abbildung 4.8c). Das Profil dieser Schichtfolge in Abbildung 4.8d lässt vermuten, dass die Tetracen-Moleküle das darunterliegende Ditetracen nicht vollständig bedeckten, da die Höhenunterschiede von bis zu 70 nm die

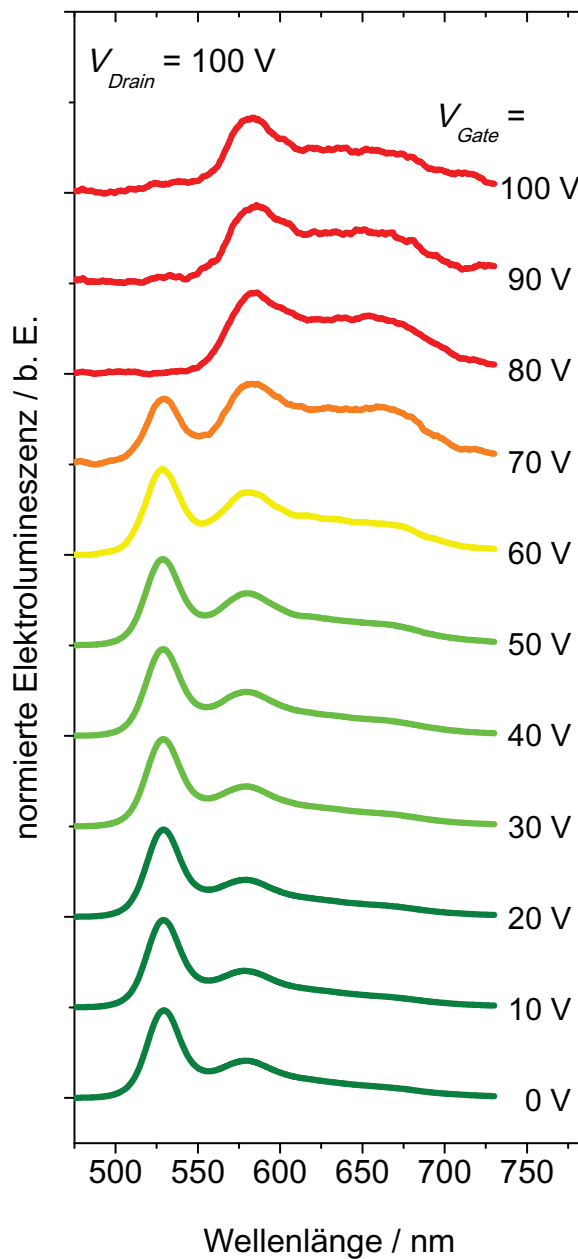
mittlere Schichtdicke von Tetracen überstiegen. Daraus lässt sich schließen, dass die Tetracenschicht gelegentlich unterbrochen war und sich das Elektronenreservoir nicht nur ins Tetracen, sondern auch direkt ins Ditetracen erstreckte. Somit rekombinierten Ladungsträger abhängig vom Ort im einen oder anderen Halbleiter strahlend.

Um die Auswirkungen der Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal auf die Farbe des emittierten Lichts zu untersuchen, wurden die Emissionsspektren bei verschiedenen Orten der Rekombinationszone gemessen. Dazu wurde die Gatespannung von 0V bis 100V in 10V-Schritten bei einer Drainspannung von 100V variiert und jeweils das Spektrum aufgenommen. Abbildung 4.9a zeigt die auf das Maximum normierten Elektrolumineszenzspektren.

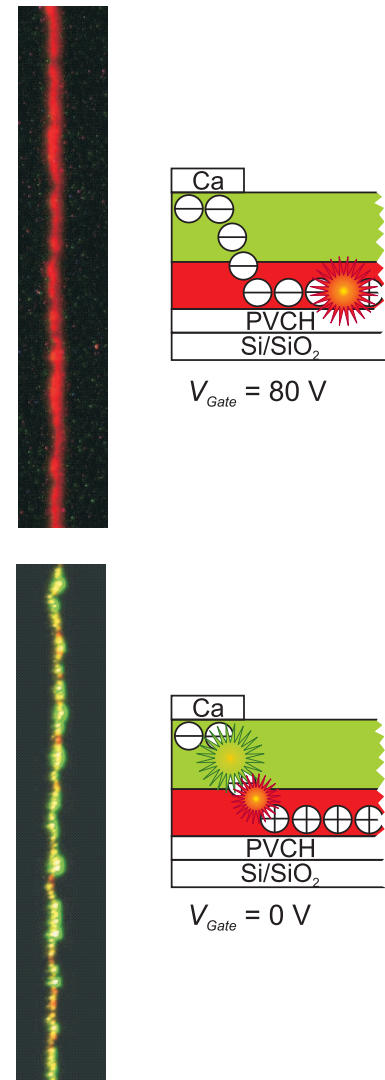
Bei $V_{Gate} < 70V$ wurde der Transistor im p-Typ-Bereich betrieben (Abbildung 4.6) und der Großteil der Rekombination fand aufgrund des Elektronenreservoirs unter dem Calciumkontakt im Tetracen statt. Wie schon diskutiert, bedeckte die Tetracen-Schicht das Ditetracen nicht vollständig, so dass das Elektronenreservoir sich bis in das Ditetracen erstrecken konnte und es auch dort zu Rekombination kam. Folglich bestand das Spektrum für $V_{Gate} = 0V$ aus einer Überlagerung des Tetracen- und des Ditetracenspektrums mit Maxima bei 530nm und 580nm. Das untere Schema des Transistors in Abbildung 4.9b skizziert dies. Je höher die angelegte Gatespannung war, desto geringer wurde die Intensität bei 530nm und desto höher die Intensität bei 580nm. Die Rekombinationszone wurde vom Calcium/Tetracen-Kontakt durch den Halbleiterstapel in Richtung der Ditetracen/PVCH-Grenzfläche gezogen und ein immer größer werdender Teil der Rekombination erfolgte im Ditetracen. Bei $V_{Gate} = 70V$ war die Intensität der Ditetracen-Emission schließlich höher als die der Tetracen-Emission. Die Rekombination fand nun zum größeren Teil in Ditetracen in der Nähe der Ditetracen/Tetracen-Grenzfläche statt.

Betrieb man den Transistor im ambipolaren Fenster zwischen $71V < V_{Gate} < 83V$, so fand die Ladungsträgerrekombination an der Grenzfläche zum Dielektrikum und somit vollständig im Ditetracen statt, wie Abbildung 4.9b in der oberen Skizze darstellt. Das Spektrum bei $V_{Gate} = 80V$ belegte dies, denn die Tetracen-Intensität bei 530nm war vollständig verschwunden. Die alleinige rote Emission im ambipolaren Bereich des Transistors zeigt makroskopisch die Photographie in Abbildung 4.9b.

Der spannungskontrollierte Farbwechsel änderte die CIE-Koordinaten von $x = 0,42$, $y = 0,57$ bei $V_{Gate} = 0V$ im grünen Bereich zu $x = 0,59$, $y = 0,41$ bei $V_{Gate} = 80V$ im roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Der Farbwechsel in Abhängigkeit der Gatespannung ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Änderung der CIE-Koordinaten am größten zwischen $V_{Gate} = 60V$ und $V_{Gate} = 80V$ war. In diesem Gatespannungsfenster, das den Übergang vom unipolaren p-Typ-Bereich zum ambipolaren Bereich einschließt, bewegte sich die Rekombinationszone von der Calcium/Tetracen-Grenzfläche im unipolaren p-Typ-Bereich zur Ditetracen/PVCH-Grenzfläche im ambipo-



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: (a) Normierte Elektrolumineszenzspektren des Ditetracen/Tetracen-Transistors bei $V_{\text{Drain}} = 100\text{V}$. V_{Gate} wurde von 0V bis 100V variiert. Aufbau: Si / SiO₂ / PVCH (85 nm) / Ditetracen (30 nm) / Tetracen (60 nm) / Ca/Au (50 nm).

(b) Makroskopische Aufnahmen der Rekombinationszone und Schemata der Ladungsträgerrekombination bei $V_{\text{Gate}} = 0\text{V}$ und 80V . Das obere Bild der Rekombinationszone zeigt die Emission bei $V_{\text{Gate}} = 80\text{V}$ im ambipolaren Bereich an der Ditetracen/PVCH-Grenzfläche, das untere Bild der Rekombinationszone zeigt die Emission bei $V_{\text{Gate}} = 0\text{V}$ im unipolaren p-Typ-Bereich an der Calcium/Tetracen-Grenzfläche. Die nebenstehenden Schemata skizzieren die verschiedenen Fälle.

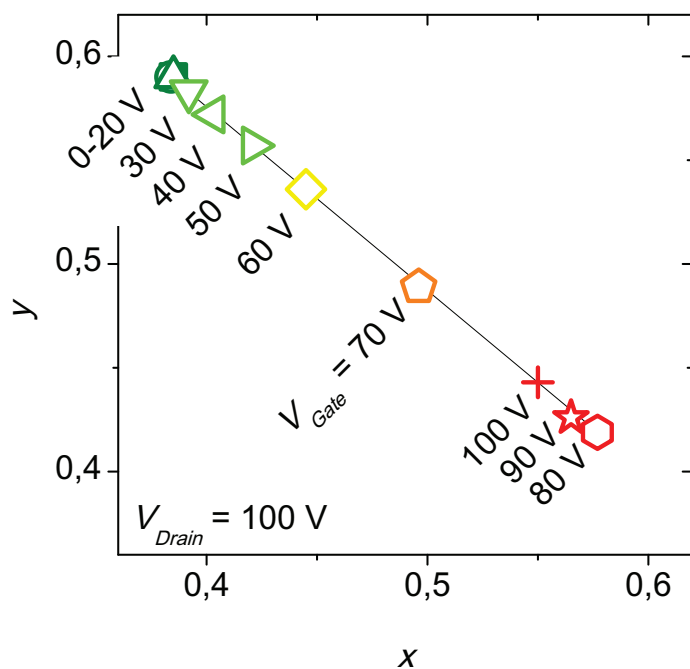


Abbildung 4.10: CIE-Werte in Abhängigkeit der an den Ditetracen/Tetracen-Transistor angelegten Gatespannung bei $V_{Drain} = 100\text{ V}$. Die Werte wurden aus den jeweils gemessenen Elektrolumineszenzspektren berechnet.

laren Bereich. Die Farbe des emittierten Lichts änderte sich folglich von grün nach rot. Bei $V_{Gate} = 90\text{ V}$ und 100 V waren die CIE-Koordinaten wieder leicht ins Grüne verschoben, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass die Rekombinationszone im n-Typ-Bereich in Richtung Goldkontakt gezogen wurde. Der lineare Verlauf von x, y in Abhängigkeit von V_{Gate} im CIE-Diagramm zeigt, dass die Spektren additiv aus den Einzelspektren von Ditetracen und Tetracen zusammengesetzt waren.

Die Quanteneffizienzen für diesen Transistor lagen für $V_{Gate} = 0\text{ V}$ bei 0,0015% und für $V_{Gate} = 80\text{ V}$ bei 0,012%. Diese Werte befinden sich im gleichen Bereich wie von Takenobu et al. für Tetracen berichtet [56]. Diese Quanteneffizienzen für polykristalline Materialien wie Ditetracen und Tetracen waren um einige Größenordnungen geringer als die in Abschnitt 2.3 erwähnte Quanteneffizienz von 1,1% für einen polymerbasierten F8BT-Transistor. Der signifikante Unterschied zwischen den Quanteneffizienzen des F8BT-Bauteils und der LEOFETs basierend auf Ditetracen und Tetracen lässt darauf schließen, dass eine kristalline Struktur der Materialien zwar hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und damit hohe Stromdichten erlaubte, der strahlende Exzitonenzerfall jedoch ineffizienter war.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein ambipolarer Ditetracen-Transistor vorgestellt, der neben der Emission im ambipolaren auch Emission im unipolaren Bereich zeigt. Aufgrund der Kontaktausbildung zwischen dem LUMO des Ditetracens und dem als Sourcekontakt verwendeten Calcium bildet sich ein Elektronenreservoir unter dem Calciumkontakt aus, wenn

der Transistor im unipolaren p-Typ-Bereich betrieben wird. Dieses Elektronenreservoir führt zu strahlender Rekombination von Elektronen aus dem Reservoir und Löchern, die durch den Kanal getrieben werden, an der Grenzfläche zwischen Calcium und Ditetracen. Da die Ladungsträger im ambipolaren Bereich in der Mitte des Kanals an der Grenzfläche Ditetracen/Dielektrikum rekombinieren, durchläuft die Rekombinationszone die Ditetracenschicht nicht nur horizontal sondern auch vertikal, wenn das Regime von unipolar zu ambipolar wechselt. Diese vertikale Bewegung der Rekombinationszone erlaubte die Realisierung eines Transistors mit spannungsabhängigem Farbwechsel, indem auf die Ditetracenschicht ein zweiter Halbleiter mit einer von Ditetracen verschiedenen Lumineszenzfarbe aufgebracht wurde. Durchlief die Rekombinationszone während eines Wechsels vom unipolaren zum ambipolaren Regime den Halbleiterstapel, so rekombinierten die Ladungsträger einmal im einen und einmal im anderen Halbleiter.

Der Tetracen-Transistor mit PCVH als Dielektrikum und Calcium/Gold-Kontakten zeigt ebenfalls ein Leuchten im unipolaren p-Typ- und im ambipolaren Bereich. Folglich ist Tetracen ein guter Kandidat für den zweiten Halbleiter und wurde auf Ditetracen abgeschieden.

Der spannungsabhängige Farbwechsel im vorgestellten Ditetracen/Tetracen-Transistor beruht auf den zwei parallelen Halbleiterschichten mit unterschiedlichen Emissionsfarben. Je nachdem in welchem Bereich der Transistor betrieben wurde, änderte sich die Position der Rekombinationszone. Im unipolaren p-Typ-Bereich fand die Rekombination an der Grenzfläche Calciumkontakt/Tetracen statt und das emittierte Licht war grün. Im ambipolaren Bereich erfolgte die Rekombination an der Grenzfläche Ditetracen/Dielektrikum und die Farbe des emittierten Licht wurde in den roten Spektralbereich verschoben. Mit Änderung der angelegten Spannung konnte also die Position der Rekombinationszone und damit die emittierte Wellenlänge von grün nach rot verschoben werden.

5 Dotierung des Halbleiters – Einfluss des P3HT-Gehalts in einer F8BT-Matrix auf ambipolare Transistoren

Im vorhergegangenen Kapitel wurde ein Transistor vorgestellt, dessen Emissionsfarbe geändert werden kann, indem die Rekombinationszone durch einen Schichtstapel bestehend aus zwei Halbleitern mit unterschiedlichen Lumineszenzfarben geschoben wird.

Eine andere Möglichkeit, um einen Farbwechsel des emittierten Lichts zu erreichen, ist eine Dotierung des verwendeten Halbleiters mit einem Material, dessen Emission in einem anderen Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts liegt. Durch eine über den Kanal graduelle Dotierung könnte so eine Farbvarianz über das Dotierprofil erreicht werden, wenn die Rekombinationszone durch den Kanal geschoben wird.

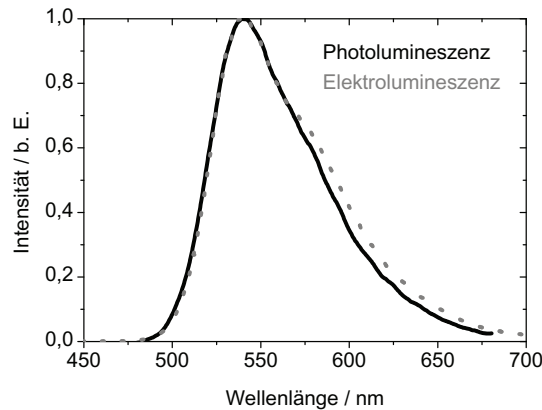
Das Konzept der Dotierung ist aus dem Bereich der OLEDs bekannt, wo es zur besseren Ladungsträgerinjektion, Farbänderung des emittierten Lichts oder Effizienzsteigerung eingesetzt wird [7, 91]. Dotieren birgt jedoch auch Risiken, da unter anderem die Transporteigenschaften des dotierten Halbleiters beeinflusst werden können. In OLEDs wird durch eine Dotierung der Stromfluss jedoch nicht so stark beeinflusst, da die aktive Schicht, durch die die Ladungsträger transportiert werden, meist eine Schichtdicke von unter 100 nm aufweist. In FETs hingegen kann der Abstand von Source- zu Drainelektrode bis zu 100 μm oder mehr betragen, wodurch sich der Einfluss der Dotierung auf den Ladungsträgertransport wesentlich erhöht. Da für einen ambipolaren FET ausgeglichene und ausreichend hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten unabdingbar sind, birgt eine Dotierung im FET größere Risiken als eine Dotierung in der OLED.

Darum werden in diesem Abschnitt die möglichen Auswirkungen einer Dotierung auf die Transistorcharakteristik und die Bauteileigenschaften wie Ladungsträgerbeweglichkeit und Schwellspannung am Beispiel des ambipolaren F8BT-Transistors untersucht.

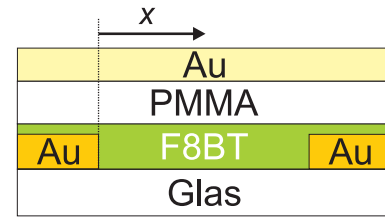
5.1 Der ambipolare F8BT-Transistor

Um den Einfluss einer Dotierung zu untersuchen wurde der F8BT-Transistor, der 2006 von Zaumseil et al. [31] vorgestellt wurde und eine Effizienz von bis zu 1,1 % [51, 52] erreicht, herangezogen.

Der F8BT-Transistor wurde in einem Bottom-Contact-Top-Gate-Aufbau realisiert. Auf die zuvor aufgedampften Goldkontakte wurde F8BT aus Toluol und dann PMMA als Dielektrum aus Butylacetat geschleudert. Ein semitransparentes Goldgate, das die Detektierung des emittierten Lichts erlaubt, vervollständigte das Bauteil. Der Aufbau ist in Abbildung 5.1b skizziert. Durch den Kontakt der Goldelektroden mit dem Lösungsmittel kommt es zu



(a)



(b)

Abbildung 5.1.: Der F8BT-Transistor mit Goldkontakten und PMMA als Dielektrikum. (a) Photolumineszenzspektrum eines 60 nm dicken F8BT-Films und Elektrolumineszenzspektrum des Transistors. (b) Aufbau des F8BT-Transistors nach Zaumseil et al. [31]: Auf einem Glassubstrat mit 50 nm dicken Goldkontakten wurde der Halbleiter F8BT mit einer Schichtdicke von 60 nm aufgebracht. Das PMMA-Dielektrikum (430 nm) und das semitransparente 15 nm dicke Goldgate vervollständigten den Transistor.

einer Reduzierung der Austrittsarbeit um einige eV auf 4,7 eV [31]. Somit liegt die Austrittsarbeit der Kontakte in der Mitte der Energielücke des F8BTs, die durch die Elektronenaffinität von 3,3 eV und das Ionisationspotential von 5,9 eV definiert wird [67]. Durch die hohen, aber nahezu identischen Energiebarrieren von 1,2 eV für Löcher und 1,4 eV für Elektronen ist eine ausgeglichene Injektion beider Ladungsträger von den Goldkontakten in das F8BT möglich.

Abbildung 5.1a zeigt das Photolumineszenzspektrum eines 60 nm dicken F8BT-Films und das Elektrolumineszenzspektrum des F8BT-Transistors. Beide Spektren zeigen ein Maximum um 538 nm, was bestätigt, dass die gemessene Intensitätsverteilung des Transistors auf der Elektrolumineszenz des F8BTs beruht und keine Wechselwirkungen mit der PMMA- und der Goldschicht stattfanden, durch die das Licht ausgekoppelt wird. Das Elektrolumineszenzspektrum weist jedoch eine stärker ausgeprägte Schulter bei 580 nm auf, welche eventuell auf die unterschiedliche Morphologie der angeregten Bereiche zurückzuführen ist. Während bei der Photolumineszenzmessung das gesamte Volumen des Halbleiters optisch angeregt wird, findet im Transistor die strahlende Ladungsträgerrekombination nur in den ersten Monolagen im Halbleiter an der Grenzfläche zum Dielektrikum statt. Da sich die Morphologie an der Grenzfläche erheblich von der im Volumen unterscheiden kann, kann die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und damit die Intensität bei 580 nm beeinflusst werden.

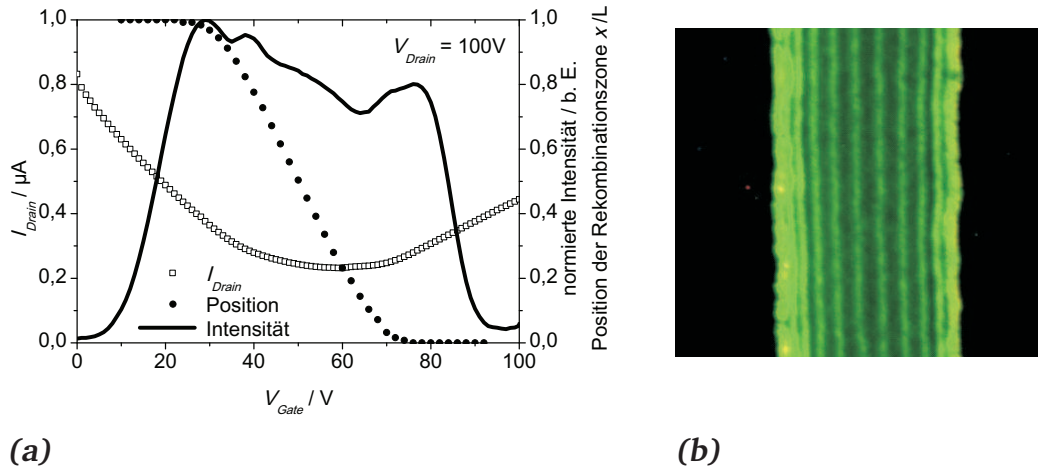


Abbildung 5.2.: Der F8BT-Transistor mit Goldkontakten und PMMA als Dielektrikum. (a) Drainstrom, Position der Rekombinationszone und Intensität der Elektrolumineszenz während einer Transfercharakteristik. (b) Lumineszenzkarte eines F8BT-Transistors aufgenommen mit 180 s Belichtungszeit. Die verschiedenen Positionen der Rekombinationszone sind deutlich erkennbar. V_{Gate} wurde in 5 V-Schritten von 0 V bis 100 V bei $V_{Drain} = 100 V$ erhöht.

Die Transfercharakteristik in Abbildung 5.2a zeigt die Ambipolarität des Transistors. Dabei wurde bei einer Drainspannung von 100 V die Gatespannung von 0 V bis 100 V erhöht und die Polarität des Transistors von löcherleitend zu elektronenleitend geändert. Die Rekombinationszone durchquerte währenddessen den Kanal des Transistors komplett. Bei niedrigen Gatespannungen war der von Löchern getragene Drainstrom am größten, durchlief dann zwischen Gatespannungen von 26 V und 76 V ein Minimum, um schließlich bei hohen Gatespannungen im elektronendominierten Bereich wieder anzusteigen. Die Position der Rekombinationszone im Kanal ist ebenfalls in Abbildung 5.2a eingezeichnet. Bei einer Gatespannung von 12 V bildete sie sich an der Sourceelektrode aus, was die einsetzende Elektroneninjektion anzeigte, und löste sich bei $V_{Gate} = 26 V$ von dieser. Im Spannungsfenster von $V_{Gate} = 26 V$ bis 76 V lief die Rekombinationszone vom Sourcekontakt zum Drainkontakt, wobei gleichzeitig Elektronen und Löcher im Kanal vorhanden waren. Im räumlichen Abschnitt Sourcekontakt–Rekombinationszone wurde der Strom von Elektronen, im Abschnitt Rekombinationszone–Drainkontakt von Löchern getragen. Bei $V_{Gate} = 76 V$ erreichte die Rekombinationszone die Drainelektrode. Die Position der Rekombinationszone konnte also abhängig von der angelegten positiven Gatespannung bei konstanter Drainspannung durch den Kanal bewegt werden [6, 31, 86].

Abbildung 5.2a zeigt auch die Intensität des ausgekoppelten Lichts während der Transfercharakteristik. Ab einer Gatespannung von 12 V setzte das Leuchten ein und stieg an, bis sich die Leuchtzone bei $V_{Gate} = 26 V$ von der Elektrode löste. Im Spannungsbereich, in dem die Zone durch den Kanal geschoben wurde, folgte die Intensität annähernd dem Drainstrom und nahm ab $V_{Gate} = 76 V$ wieder ab, als die Rekombinationszone die Drainelektrode

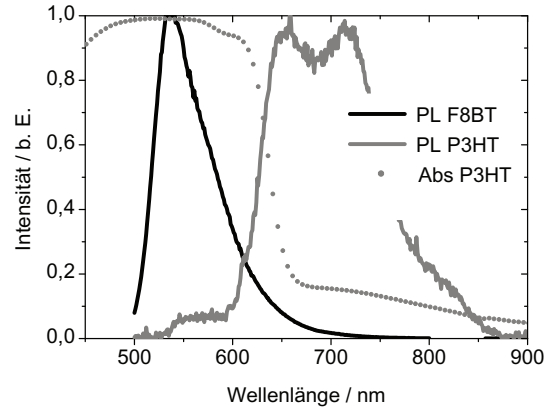
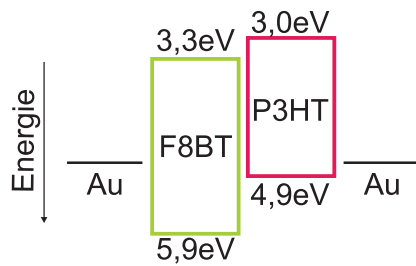
erreichte. Der Grund für das Erlöschen des Leuchtens bei niedrigen und hohen Gatespannungen liegt am Einfluss der Metallelektroden [31]. Je näher die angelegte Gatespannung an 0V bzw. 100V war, desto näher an den Elektroden erfolgte die Ladungsträgerrekombination. Rekombinierten die Ladungsträger in der Mitte des Kanals, so trafen sie an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum aufeinander. Fand die Rekombination hingegen nahe der Elektroden statt, so verlagerte sie sich von der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum weg durch das Halbleitervolumen in Richtung der Elektroden. Die gebildeten Exzitonen konnten ihre Energie nichtstrahlend an das Metall abgeben, oder die Ladungsträger flossen aus dem Kanal in die Elektrode ab [31, 32], was eine Abnahme der Leuchtintensität zur Folge hatte. Sobald die Rekombinationszone vollständig am Kontakt angekommen war, fand nur noch Oberflächenrekombination am Metall statt und die Lumineszenz erlosch vollständig.

Wie in Abbildung 5.1a bereits gezeigt, liegt die maximale Emission des F8BTs bei einer Wellenlänge von 540 nm und somit im grünen Bereich des sichtbaren Lichts. Abbildung 5.2b zeigt eine makroskopische Photographie des Transistors, der bei $V_{Drain} = 100V$ und bei einer in 5V-Schritten erhöhten Gatespannung betrieben wurde. Die Elektrolumineszenzkarte zeigt, dass die Intensität an den Elektrodenkanten geringfügig höher ist als im Kanal. Die grüne Lichtemission sowie die verschiedenen Orte der Rekombinationszone im Kanal sind deutlich zu erkennen.

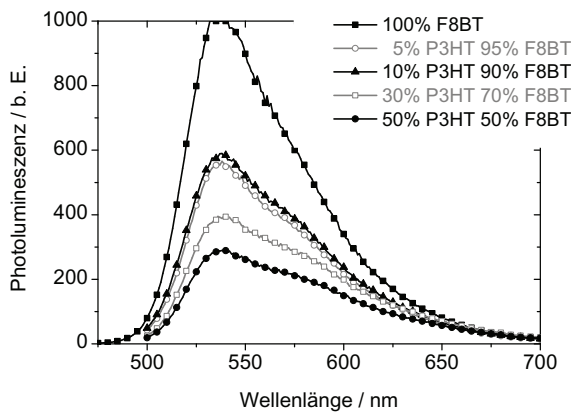
5.2 Absorption, Photolumineszenz und Elektrolumineszenz von F8BT und P3HT

Um die Auswirkungen einer Dotierung auf das Verhalten eines OFETs zu untersuchen, wurde der F8BT-Transistor mit P3HT dotiert. Die Dotierkonzentration von P3HT in der F8BT-Matrix betrug 0 %, 5 %, 10 %, 30 % und 50 %.

Die Materialkombination F8BT/P3HT ist als photovoltaisches Akzeptor/Donator-System bekannt [92–94]. In einer Solarzelle werden durch Absorption von Licht Ladungsträger generiert, die als gebundene Elektronen-Loch-Paare auch an der Grenzfläche zwischen F8BT und P3HT vorliegen. Durch einen Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor können sie getrennt und als freie Ladungsträger ausgelesen werden. Da das Ionisationspotential von P3HT ca. 1 eV höher als das von F8BT liegt, kann es zu einem Ladungstransfer vom HOMO des F8BTs in das HOMO des P3HTs kommen, so dass sich über die F8BT/P3HT-Grenze ein Ladungstransfer-Exziton ausbildet. Die Elektronenaffinitäten der beiden Halbleiter hingegen unterscheiden sich nur um ca. 0,3 eV [92] wie in Abbildung 5.3a neben der Austrittsarbeit von Gold skizziert ist. P3HT bildet demnach in F8BT Löcherfallen aus und stellt für Elektronen Streuzentren bereit. Daher bietet sich die Kombination F8BT/P3HT als Modellsystem an, den Einfluss von Fallen, die eine Dotierung bilden können, auf die Transistorcharakteristik zu untersuchen.

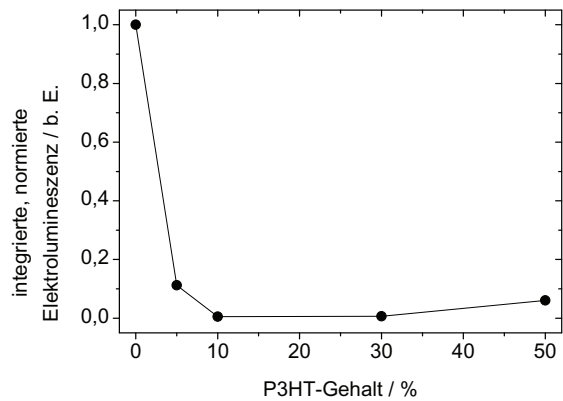


(a)



(c)

(b)



(d)

Abbildung 5.3.: (a) HOMO- und LUMO-Lagen von F8BT und P3HT [42, 67]. Die Austrittsarbeit des verwendeten Kontaktmaterials Gold ist angedeutet [92]. (b) Normiertes Photolumineszenz- und Absorptionsspektrum eines F8BT- und P3HT-Films. F8BT wurde mit einer Wellenlänge von 314 nm, P3HT mit einer Wellenlänge von 447 nm angeregt. (c) Photolumineszenzspektren von F8BT-Schichten mit unterschiedlichen Anteilen an P3HT. Es wurde mit einer Wellenlänge von 314 nm angeregt. (d) Integrierte Elektrolumineszenzintensität von F8BT-Transistoren während der Aufnahme einer Transferkennlinie ($V_{Gate} = 0...100$ V bei $V_{Drain} = 100$ V) in Abhängigkeit der P3HT-Konzentration in der F8BT-Matrix.

P3HT absorbiert zwischen 400 nm und 650 nm und emittiert zwischen 650 nm und 800 nm mit geringerer Photolumineszenzintensität als F8BT, wie das Spektrum in Abbildung 5.3b neben dem Photolumineszenzspektrum von F8BT zeigt. Die Entwicklung der Photolumineszenzintensitäten der F8BT-Filme mit steigendem P3HT-Gehalt stellt Abbildung 5.3c dar. Ein Zugabe von 5% P3HT reduzierte die Intensität bereits um 50%, bei einer 1:1 Mischung betrug die Intensität nur noch 30% der Ausgangsintensität. Die durch die Anregung generierten Exzitonen migrierten durch den Halbleiter und konnten je nach ihrem Entstehungsort entweder strahlend rekombinieren oder sie trafen an einer F8BT/P3HT-Grenzfläche auf einen Donator oder Akzeptor und bilde-

ten ein Ladungstransfer-Exziton. Mit steigendem P3HT-Gehalt stieg die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ladungstransfer-Exzitonen an den F8BT/P3HT-Grenzflächen. Da Ladungstransfer-Exzitonen mittels Temperaturunterstützung dissoziieren können, konnten so freie Ladungsträger generiert werden, die nicht zur Lumineszenz beitrugen.

In Abbildung 5.3d ist die während der Transfercharakteristik gemessene, integrierte Elektrolumineszenz von P3HT-dotierten F8BT-Transistoren in Abhängigkeit der Dotierkonzentration aufgetragen. Die Entwicklung der Elektrolumineszenzintensität zeigt die gleiche Tendenz wie die der Photolumineszenzintensität. Bereits bei einem Anteil von 5 % P3HT in der Matrix fiel die Intensität auf 11 % der Lumineszenz des reinen F8BT-Transistors ab. Bei 10 % und 30 % P3HT sank sie weiter auf 0,6 %. Je höher der P3HT-Gehalt in der Matrix war, desto eher kam es zu einer Dissoziation der Ladungsträger an der F8BT/P3HT-Grenzfläche. Bei einem P3HT-Gehalt von 50 % stieg die Lumineszenz jedoch wieder auf 6 % der Ausgangslumineszenz an. McNeill et al. zeigten, dass eine 1:1-Mischung von P3HT und F8BT Agglomerate mit einer Größe von ca. 200 nm bildet [67]. Es scheint, dass die Exzitonendiffusionslänge im F8BT/P3HT-System kleiner als die Ausdehnung der P3HT-Agglomerate war, so dass die Exzitonendissoziation an der Grenzfläche verringert und Intensität der Elektrolumineszenz erhöht wurde.

Der Wiederanstieg der Elektrolumineszenzintensität bei der 1:1-Mischung von P3HT und F8BT konnte jedoch nicht bei der Entwicklung der Photolumineszenzintensität beobachtet werden. Dies kann daran liegen, dass während der Photolumineszenzmessung das gesamte Volumen der Halbleiterschicht optisch angeregt wird, während bei der Elektrolumineszenz die strahlende Rekombination der Ladungsträger nur an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum stattfindet. Im Halbleitervolumen kann sich die Morphologie deutlich von der Morphologie an den Grenzflächen unterscheiden, was wiederum die Ausbildung von Ladungstransfer-Exzitonen und damit die Intensität der Lumineszenz beeinflussen kann [95].

5.3 Transferkennlinien der Transistoren und daraus berechnete Parameter

Da für eine effiziente Lichtemission im ambipolaren LEOFET ausgeglichener Transport im Halbleiter unumgänglich ist, wurde der Einfluss des P3HTs auf die Transistorcharakteristik untersucht. Dazu wurden F8BT-Transistoren mit unterschiedlichen Anteilen P3HT in der Matrix vermessen. Da das Ionisationspotential von P3HT im selben Bereich liegt wie die Austrittsarbeit von Gold, ist eine gute Löcherinjektion von Gold in P3HT zu erwarten.

Im Folgenden soll die Auswirkung der Dotierkonzentration auf den Drainstrom, die Schwellspannungen und die Ladungsträgerbeweglichkeiten der Transistoren diskutiert werden. Abbildung 5.4a zeigt die Transferkennlinien der verschieden dotierten Transistoren. Eine Zugabe von 5 % P3HT hatte bereits einen deutlichen Einfluss auf den im

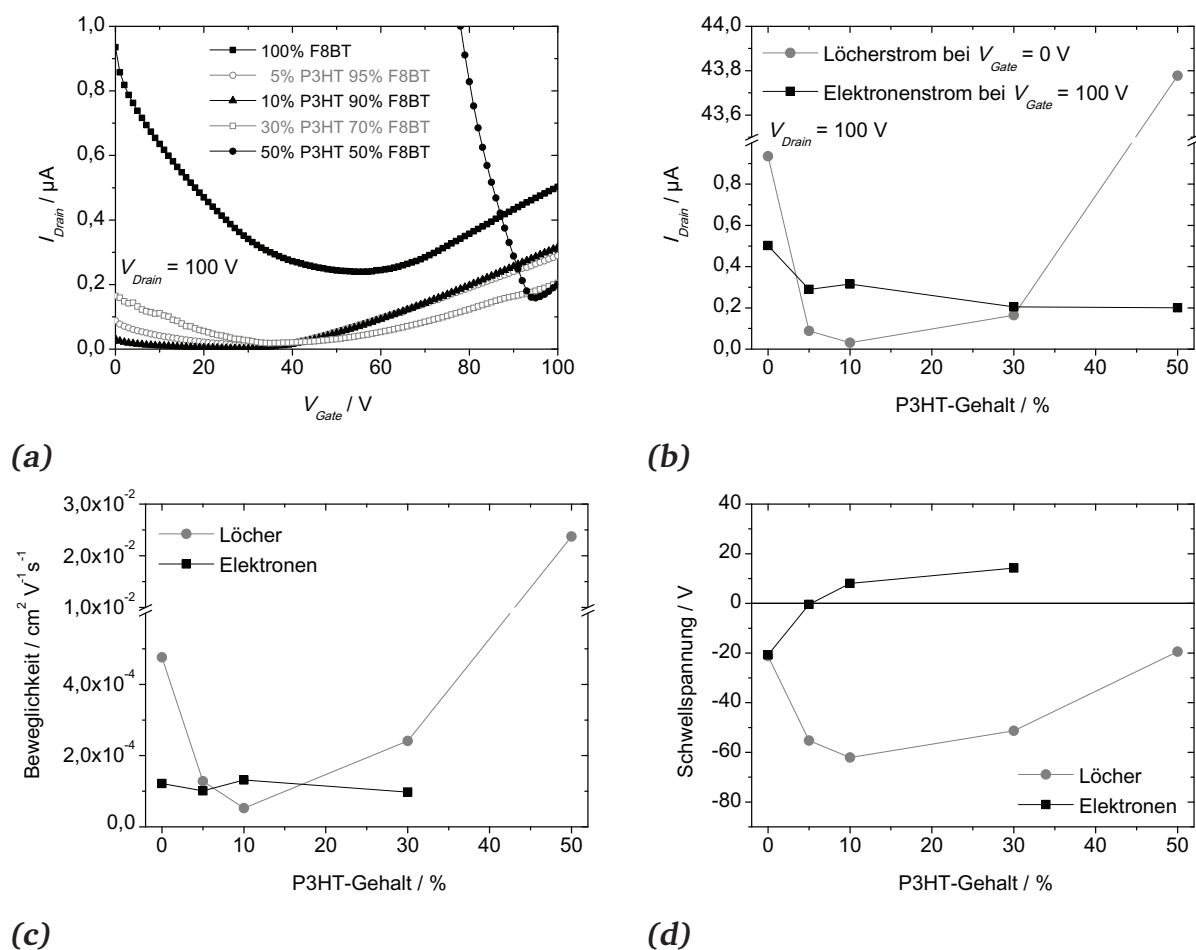


Abbildung 5.4.: (a) Transferkennlinien der P3HT-dotierten F8BT-Transistoren. Die Dotierkonzentration betrug 0 %, 5 %, 10 %, 30 % und 50 % P3HT. (b) Abhängigkeit des Drainstroms von der Dotierkonzentration bei $V_{\text{Gate}} = 0 \text{ V}$ (Löcherstrom) und $V_{\text{Drain}} = 100 \text{ V}$ (Elektronenstrom). (c) Berechnete Beweglichkeiten und (d) berechnete Schwellspannungen in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration.

Transistor fließenden Strom, wie Abbildung 5.4a zeigt. Der Elektronenstrom wurde auf die Hälfte reduziert und der Löcherstrom auf ein Fünftel des Stroms im reinen F8BT-Transistor. In Abbildung 5.4b ist ersichtlich, dass der Elektronenstrom bei $V_{\text{Gate}} = 100 \text{ V}$ von $0,50 \mu\text{A}$ um einen Faktor 2 auf $0,29 \mu\text{A}$ fiel, wobei bei einem noch höheren Anteil von P3HT (10 % – 50 %) eine Sättigung des Elektronenstroms bei $0,2 \mu\text{A}$ bis $0,3 \mu\text{A}$ eintrat. Die geringe Barriere von $0,3 \text{ eV}$ zwischen den LUMOs der beiden Halbleiter behinderte offenbar den Elektronentransport bei höheren P3HT-Gehalten nicht stärker.

Der Löcherstrom bei $V_{\text{Gate}} = 0 \text{ V}$ fiel hingegen von $0,96 \mu\text{A}$ um einen Faktor 10 auf $0,088 \mu\text{A}$ bei 5 % P3HT und auf $0,032 \mu\text{A}$ bei 10 % P3HT ab. Der starke Einbruch des Löcherstroms mit Erhöhung der P3HT-Konzentration kann auf die Barriere von ca. 1 eV zwischen den HOMOs von P3HT und F8BT zurückgeführt werden. P3HT wirkte als Löcherfalle in der F8BT-Matrix und erschwerte den Löchertransport erheblich. Bei einem P3HT-Gehalt von 30 % stieg der Strom wieder an. P3HT lag anscheinend nicht mehr als

Falle im F8BT vor, sondern die Perkolationschwelle für einen Löchertransport in P3HT war überschritten. Bei 50 % P3HT-Anteil stieg der Löcherstrom auf einen Wert von $43,8 \mu\text{A}$, der sogar den Wert im reinen F8BT-Transistor übertraf. Dies lässt vermuten, dass der Löchertransport bei diesem Mischungsverhältnis zum größten Teil in P3HT stattfand, in dem die Löcherbeweglichkeit mit 10^{-2} bis $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [42, 68–71] die Löcherbeweglichkeit in F8BT (10^{-4} bis $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [30, 31, 42, 52]) überschreitet.

Es ist wichtig zu erkennen, dass die Ambipolarität des F8BT-Transistors durch die Zugabe von allein 5 % P3HT bereits empfindlich gestört wurde. Bei 30 % P3HT in der F8BT-Matrix war sie jedoch wieder gegeben. Inwiefern eine 30 %ige Mischung allerdings noch als Molekuldotierung angesehen werden kann, ist fraglich. Die Ströme waren ungeachtet dessen um einen Faktor 5 geringer, was auch Auswirkung auf die Lumineszenz hatte wie bereits angesprochen.

Die Beweglichkeiten und Schwellspannungen der Elektronen und Löcher in Abhängigkeit der Dotierkonzentration sind in Abbildung 5.4c und 5.4d dargestellt. Die Tendenzen aus der Transfercharakteristik spiegeln sich auch in der Beweglichkeit wieder. Die Beweglichkeit der Elektronen wurde, wie auch der Elektronenstrom, durch den steigenden P3HT-Gehalt nur geringfügig beeinflusst. Die berechneten Schwellspannungen allerdings stiegen mit dem P3HT-Gehalt. Der reine F8BT-Transistor hatte eine Schwellspannung von -20 V . Es lagen demnach schon Elektronen vor, bevor die positive Gatespannung angelegt wurde. Mit steigendem P3HT-Gehalt erhöhte sich die Schwellspannung für Elektronen bis auf 14 V bei 30 % P3HT. Dies kann an einer erschwerten Elektroneninjektion aufgrund der höheren Injektionsbarriere von Gold in P3HT (ca. $1,7 \text{ eV}$) liegen. Ebenfalls ist es möglich, dass P3HT den Elektronentransport in F8BT durch Ausbildung von Störstellen behinderte, da das LUMO von P3HT ca. $0,3 \text{ eV}$ höher liegt als das des F8BTs.

Die Beweglichkeit der Löcher fiel mit steigendem P3HT-Gehalt erst stark ab, da P3HT als Falle in der F8BT-Matrix fungierte. Ab einem Gehalt von 30 % allerdings stieg die Löcherbeweglichkeit wieder an, da der Transport nun teilweise in P3HT stattfand. Bei 50 % P3HT in F8BT betrug die Beweglichkeit $0,023 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was im Bereich der bekannten Werte für P3HT liegt [42, 68–71]. Daraus lässt sich schließen, dass der Löchertransport größtenteils in P3HT stattfand. Der gleiche Trend war auch bei den Schwellspannungen für Löcher zu beobachten. Bei 5 % und 10 % P3HT stieg die Schwellspannung an, da der Transport noch in F8BT stattfand und P3HT als Falle wirkte. Ab einem Anteil von 30 % P3HT wurde die Löcherinjektion aufgrund der geringen Barriere zwischen dem HOMO von P3HT und Gold erleichtert, die Schwellspannung sank wieder und der Löchertransport fand in P3HT statt.

5.4 Zusammenfassung

Durch eine Dotierung des bipolaren Halbleiters F8BT mit dem Löcherleiter P3HT wurde die Ladungsträgerinjektion und der ambipolare Transport, beides für einen LEOFET unerlässlich, stark gestört. Bereits eine Zugabe von 5 % P3HT in die F8BT-Matrix führte zu einer Verringerung der Drainströme um bis zu einer Größenordnung und einer Elektrolumineszenzreduktion auf 10 % der Lumineszenz des reinen F8BT-Transistors.

Deswegen ist eine Dotierung, um einen Farbwechsel des emittierten Lichtes zu erlangen, nicht unbedingt zielführend. Eine graduelle Dotierung der Halbleiterschicht, um eine Farbvarianz über das Dotierprofil zu erreichen, kann nur erfolgreich sein, wenn dabei die Injektion und der Transport beider Ladungsträgersorten nicht beeinträchtigt wird. Weiterhin sollte die zu wählende Materialkombination die Bildung von Ladungstransfer-Exzitonen nicht begünstigen, sondern eine möglichst hohe Rekombinationsrate der Ladungsträger erlauben.

Eine anderer Ansatz für eine Farbänderung des emittierten Lichts könnte sein, die elektrischen und optischen Prozesse zu trennen, um die sensiblen Injektions- und Transporteigenschaften in einem ambipolaren Transistor nicht zu verschlechtern.

6 Der F8BT-Transistor mit Farbkonversionsschicht

Wie im vorangegangenen Abschnitt 5.4 angesprochen, ist eine Trennung der elektrischen und optischen Prozesse in einem ambipolaren Transistor sinnvoll, um die empfindlichen Transport- und Lumineszenzeigenschaften des Bauteils nicht zu verändern.

Diese Trennung könnte erreicht werden, indem auf einen vollständigen Transistor eine Farbkonversionsschicht abgeschieden wird, so dass die Injektion, der Transport und die Rekombination der Ladungsträger von der Farbkonversionsschicht örtlich getrennt und elektrisch isoliert stattfinden können. Die Farbkonversionsschicht kann durch das emittierte Licht des ambipolaren Halbleiters angeregt werden und aufgrund der Stokes-Verschiebung bei einer längeren Wellenlänge emittieren. Wenn die Konversionsschicht den Kanal nur teilweise bedeckt, wie es in Abbildung 6.1 skizziert ist, kann über eine Verschiebung der Rekombinationszone über die angelegten Spannungen bestimmt werden, ob die Rekombination unter der zusätzlichen Schicht oder in der anderen Hälfte des Kanals stattfinden soll. So könnte entweder das im Halbleiter emittierte Licht oder aber das durch die zusätzliche Schicht zu längeren Wellenlängen konvertierte Licht beobachtet werden. Auf diese Weise wäre es möglich, die emittierte Farbe des Transistors über eine Änderung der Spannungen zu variieren.

Dieses Vorgehen birgt zwei Vorteile. Zum einen sollte die Funktionsweise des Transistors durch die zusätzliche Schicht nicht beeinflusst werden, da die Schicht auf den bereits vollständigen Transistor elektrisch isoliert aufgebracht wird und so die Injektions- und Transporteigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Zum anderen müssen der Halbleiter und das Konversionsmaterial elektronisch nicht aneinander angepasst werden, da sie durch das Dielektrikum und die Gateelektrode örtlich voneinander getrennt sind. Lediglich

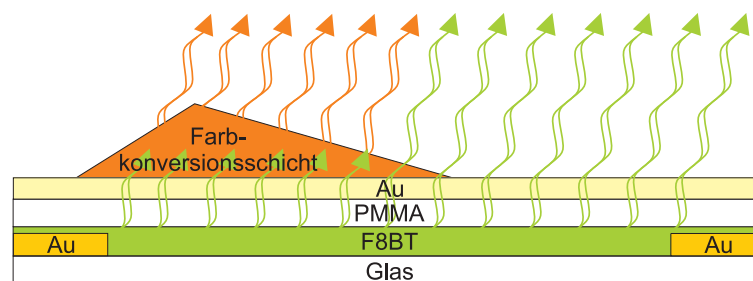


Abbildung 6.1.: Aufbau eines F8BT-Transistors mit Farbkonversionsschicht. Diese bedeckt den Kanal nur teilweise, so dass abhängig von der Position der Rekombinationszone entweder das aus F8BT emittierte Licht oder das von der Konversionsschicht veränderte Licht beobachtet werden kann.

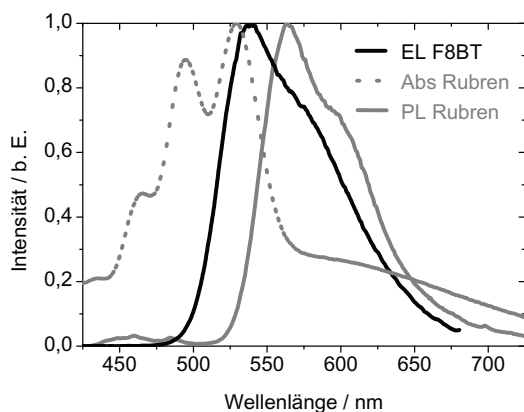


Abbildung 6.2: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von Rubren (die Anregungswellenlänge betrug 314 nm). Das Absorptionsspektrum von Rubren zeigt einen Überlapp mit dem Elektrolumineszenzspektrum von F8BT. Rubren emittiert mit einem Maximum bei ca. 565 nm.

die optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien müssen aufeinander abgestimmt sein. Dies erlaubt es, den aus der Literatur bekannten, ambipolaren Transistor basierend auf F8BT zu verwenden [6, 30, 31, 51, 52, 96, 97].

6.1 Rubren als Farbkonversionsschicht

Als Material für die Farbkonversionsschicht wurde das kleine Molekül Rubren gewählt, da es die Anforderungen an die optischen Eigenschaften erfüllt. Das Absorptionsspektrum von Rubren mit einem Maximum von 530 nm überlappt mit dem Emissionsspektrum des F8BTs. Folglich ist eine Absorption des von F8BT emittierten Lichts und eine Emission bei höheren Wellenlängen durch Rubren möglich. Das Emissionsspektrum von Rubren hat ein Maximum bei ca. 565 nm im gelb-orangen Bereich des sichtbaren Lichts. Die Spektren sind in Abbildung 6.2 gezeigt.

Um die Farbkonversion und den Einfluss der zusätzlichen Rubrenschicht auf den F8BT-Transistor zu untersuchen, wurde auf einen vollständigen F8BT-Transistor über den ganzen Kanal eine 350 nm dicke Rubrenschicht aufgebracht. In Abbildung 6.3a ist die Transferkennlinie des F8BT-Transistors mit Rubren und zum Vergleich ohne Rubren aufgetragen. Es zeigte sich, dass die zusätzliche Schicht auf der Gateelektrode keine Auswirkung auf den Drainstrom hatte. Die Injektionseigenschaften und der Ladungsträgertransport wurden, wie erwartet, nicht beeinflusst, da die Rubrenschicht durch das Dielektrikum und die Gateelektrode vom Halbleiter getrennt war.

Abbildung 6.3b zeigt das Elektrolumineszenzspektrum eines F8BT-Transistors ohne und mit einer 350 nm dicken Rubrenschicht. Das Maximum des F8BT-Spektrums lag bei 540 nm, wohingegen die zusätzliche Rubrenschicht eine Verschiebung des Maximums um ca. 40 nm auf 580 nm zur Folge hatte. Das im F8BT generierte Licht regte das Rubren an und dies emittierte bei einer höheren Wellenlänge im orangen Bereich des sichtbaren Spektrums. Die 350 nm dicke Rubren-Schicht änderte die CIE-Koordinaten von $x = 0,42$, $y = 0,57$ (reiner F8BT-Transistor) zu $x = 0,52$, $y = 0,48$.

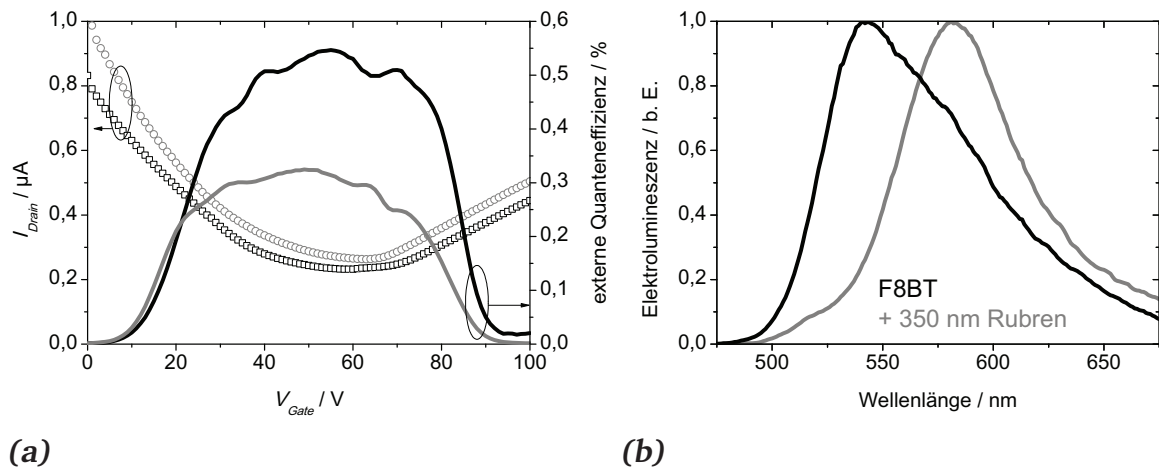
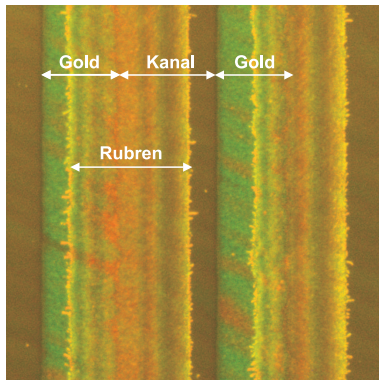


Abbildung 6.3.: Vergleich eines reinen F8BT-Transistors mit einem F8BT-Transistor mit 350 nm Rubren. (a) Transferkennlinie und externe Quanteneffizienz. (b) Normierte Elektrolumineszenzspektren. Aufbau: Au/Au (50 nm) / F8BT (60 nm) / PMMA (430 nm) / Au (15 nm), optional: Farbkonversionsschicht Rubren (350 nm).

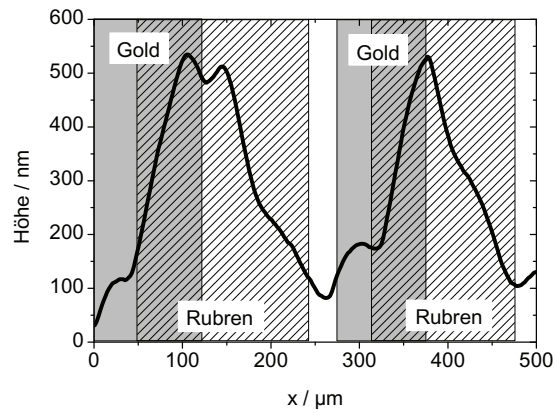
Die externen Quanteneffizienzen (EQE) der Transistoren mit und ohne Rubrenschicht sind ebenfalls in Abbildung 6.3a gezeigt. Die maximale EQE des reinen F8BT-Transistors betrug 0,56 %, dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie von Zaumseil et al. [30, 31] berichtet. Die maximale EQE des Transistors mit einer 350 nm dicken Rubrenschicht über den gesamten Kanal lag bei 0,33 %. Die Effizienz des F8BT/Rubren-Transistors betrug wegen Verlusten aufgrund des Absorptions-Reemissions-Prozesses in der Rubrenschicht nur 59 % des reinen F8BT-Transistors. Jedoch ist offensichtlich, dass durch die Trennung der Farbkonversions- von der Transportschicht die Injektions-, Transport- und Lumineszenzeigenschaften des Transistors im Wesentlichen erhalten blieben.

6.2 Der F8BT-Transistor mit Rubren

Um eine spannungsabhängige Farbkonversion des von F8BT emittierten Lichts zu erreichen, wurde auf einen vollständigen F8BT-Transistor eine 350 nm dicke Rubrenschicht so aufgedampft, dass sie nur einen Teil des Kanals bedeckte. Die Strukturierung der Rubrenschicht erfolgte mit einer Schattenmaske und dem Parallaxeprozess (Kapitel 3.2), mit dem eine kontrollierte Verschiebung des Rubrens bezüglich der Goldkontakte erreicht werden konnte. Abbildung 6.4a zeigt das Photo des F8BT-Transistors mit parallaxegedampfter Rubrenschicht. Es ist zu erkennen, dass die Goldkontakte (im Photo grün erscheinend) den Kanal definierten, und die Rubrenschicht auf dem linken Goldkontakt (im Photo orange erscheinend) diesen zur Hälfte bedeckte. Das Dickenprofil des Transistors orthogonal zu den Kontakten in Abbildung 6.4b zeigt, dass die Rubrenschicht keine konstante Schichtdicke aufwies, sondern keilförmig aufgedampft war. Dies liegt daran, dass die Rubrenschicht auf



(a)



(b)

Abbildung 6.4.: (a) Photographie des F8BT-Transistors mit einer den Kanal teilweise bedeckenden Rubrenschicht. Die Goldkontakte, die den Kanal definierten, und die Rubrenschicht sind gekennzeichnet. (b) Profil des Transistors orthogonal zu den Kontakten. Die Kontakte sind grau markiert, das Rubren schraffiert. Die Rubrenschicht wies keine konstante Dicke auf, sondern bildete einen Keil mit einer maximalen Schichtdicke von 350 nm.

dem F8BT-Transistor nur diffus abgebildet wurde, da sich während des Dampfprozesses ein Abstandshalter zwischen dem Substrat und der verwendeten Maske befand, um eine Versetzung der Rubrenschicht bezüglich der Kontakte zu erreichen. Der Keil erreichte eine maximale Dicke von 350 nm und fiel zur Mitte des Kanals vollständig ab. Die Funktionsweise des F8BT-Transistors wurde durch die Konversionsschicht nicht beeinträchtigt, die Ambipolarität und die Kontrolle über die Position der Lichtemission blieben erhalten, wie aus Abbildungen 6.5 und 6.6a ersichtlich ist.

Im ambipolaren F8BT-Transistor lässt sich über die angelegten Spannungen die Position der Rekombinationszone durch den Kanal schieben (Kapitel 5.1). Folglich konnte die Rekombination in F8BT, auf das kein Rubren aufgedampft ist, stattfinden, oder im F8BT unter der Rubrenschicht. Das emittierte Licht konnte also entweder ungehindert durch Dielektrikum und Gate aus dem Transistor austreten, oder von der Rubrenschicht absorbiert und durch die Stokes-Verschiebung zu längeren Wellenlängen verschoben werden.

Um eine Farbverschiebung aufgrund des partiell aufgedampften Rubrens zu untersuchen, wurden Elektrolumineszenzspektren bei verschiedenen Spannungen aufgenommen. Bei $V_{\text{Drain}} = 100\text{ V}$ wurde die Gatespannung von 0 V bis 100 V in 10 V-Schritten erhöht, um die Rekombinationszone schrittweise durch den Kanal zu schieben.

In Abbildung 6.6a sind Bilder des Transistorkanals bei verschiedenen Gatespannungen gezeigt, wobei die Rekombinationszone mit einem weißen Pfeil gekennzeichnet ist. Bei Gatespannungen zwischen 10 V und 40 V fand die Rekombination im Bereich des Kanals ohne Rubrenschicht statt. Auf den Bildern ist die Rekombinationszone für $V_{\text{Gate}} = 20\text{ V}/30\text{ V}/40\text{ V}$ als grüne Linie erkennbar. Bei $V_{\text{Gate}} = 10\text{ V}$ ist die Intensität so gering,

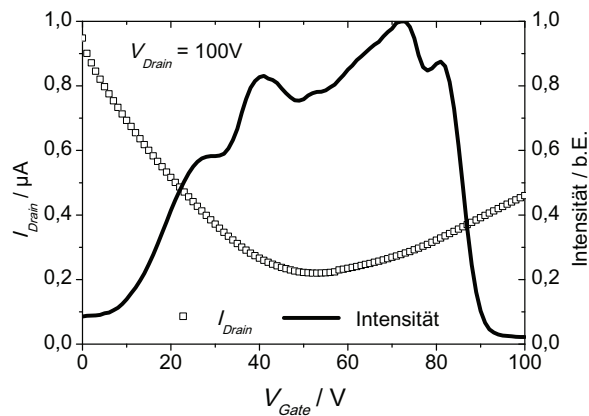


Abbildung 6.5: Drainstrom und Intensität gegen Gatespannung des F8BT/Rubren-Transistors mit den Kanal teilweise bedeckender Rubrenschicht. Aufbau: Au/Au (50 nm) / F8BT (60 nm) / PMMA (430 nm) / Au (15 nm) / Rubrenkeil mit maximaler Schichtdicke von 350 nm.

dass die Rekombinationszone auf der Photographie nicht erkennbar ist. Die dazugehörigen Elektrolumineszenzspektren in Abbildung 6.6b zeigen die F8BT-Emission mit einem Maximum bei 535 nm.

Ab einer Gatespannung von 50V fand die Rekombination unter der Rubrenschicht statt und die Emission hatte eine gelbe Farbe, wie in Abbildung 6.6a zu erkennen ist. Das dazugehörige Spektrum in Abbildung 6.6b zeigt ein Maximum bei 560 nm. Das ist verglichen mit den Spektren bei $V_{Gate} = 10\text{ V}$ bis 40V um 25 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Da die Rekombinationszone unter der Kante des Rubrenstreifens lokalisiert war, fand eine teilweise Konversion des in F8BT emittierten Lichts durch die Rubrenschicht statt.

Bei höheren Gatespannungen von 60V bis 90V zeigt Abbildung 6.6a, dass die Rekombinationszone im F8BT zum linken Kontakt und somit unter die dickere Rubrenschicht verschoben war und Licht im gelben Bereich emittiert wurde. Da das Rubren eine Schichtdicke um 350 nm hatte, ist die Farbkonversion stärker als bei der Rekombination bei 50V unter der dünneren Rubrenschicht. Die dazugehörigen Spektren haben ein Maximum bei 570 nm im gelben Bereich; verglichen mit dem Maximum der reinen F8BT-Emission beträgt die Verschiebung 35 nm.

Die CIE-Koordinaten, berechnet aus den jeweiligen Elektrolumineszenzspektren, stellen ebenfalls den Farbwechsel des Transistors dar (siehe Abbildung 6.7). Der Stern zeigt den CIE-Mittelwert von $x = 0,43$, $y = 0,54$ eines reinen F8BT-Transistors bei Gatespannungen zwischen 10V und 90V. Die Schwankungen zwischen den Spektren beruhten auf den über den Kanal unterschiedlichen Schichtdicken der geschleuderten F8BT- und PMMA-Schichten und somit unterschiedlichen Extraktionspfaden des Lichts. Bei Gatespannungen von 20V bis 40V lagen die Werte des Rubren/F8BT-Transistors im Bereich der F8BT-Emission, da sich keine Rubrenschicht auf dem Teil des Kanals befand, in dem die Rekombination stattfand. Bei einer Spannung von 50V lag der CIE-Wert bei $x = 0,46$, $y = 0,53$ in den gelben Bereich verschoben, da das in F8BT emittierte Licht zum Teil in Rubren konvertiert wurde. Fand die Ladungsträgerrekombination bei hohen Gatespannungen unter dem dickeren Teil der Rubrenschicht statt, so war auch die Verschiebung der

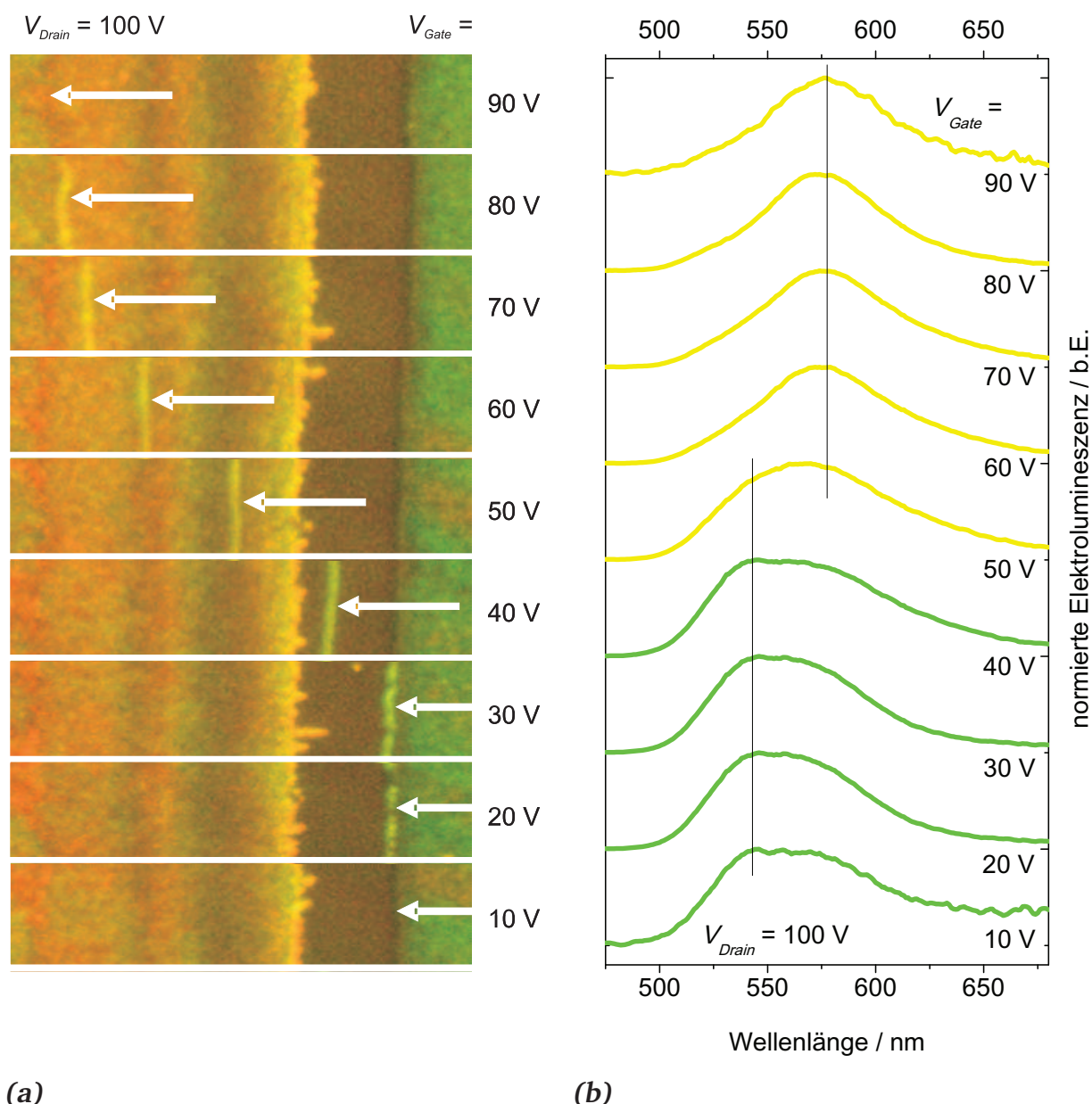


Abbildung 6.6.: Der F8BT/Rubren-Transistor bei verschiedenen Gatespannungen und $V_{\text{Drain}} = 100\text{ V}$: (a) Aufnahmen des Transistorkanals. Die spannungsabhängige Position der Rekombinationszone (mit einem Pfeil gekennzeichnet) und die darauf beruhende Verschiebung der emittierten Wellenlänge von grün nach gelb mit steigender Gatespannung ist klar erkennbar. (b) Normierte Elektrolumineszenzspektren.

CIE-Werte größer, der Mittelwert bei Gatespannungen von 60 V bis 80 V betrug $x = 0,48$, $y = 0,51$. Die CIE-Werte lagen alle auf einer Geraden, da die jeweiligen Elektrolumineszenzspektren aus einer additiven Mischung der F8BT- und Rubren-Emission bestanden. Somit kann die Farbe alleine durch den x -Wert der CIE-Koordinaten angegeben werden.

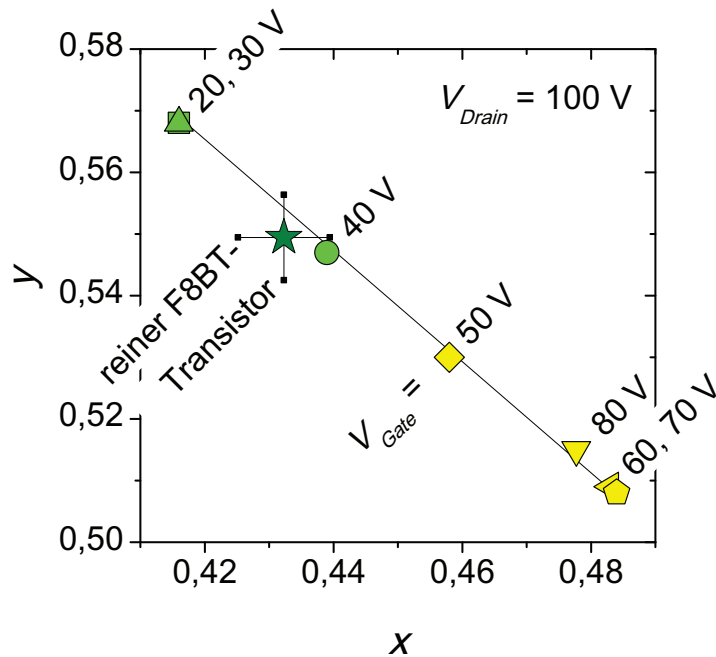


Abbildung 6.7: CIE-Werte in Abhängigkeit der an den F8BT/Rubren-Transistor angelegten Gatespannung bei $V_{Drain} = 100\text{ V}$. Die Werte wurden aus den jeweils gemessenen Elektrolumineszenzspektren berechnet. Die Farbverschiebung des emittierten Lichts in den gelben Bereich im F8BT/Rubren-Transistor bei hohen Gatespannungen ist deutlich erkennbar.

Abbildung 6.8a verdeutlicht nochmal den maximalen Farbwechsel zwischen $V_{Gate} = 30\text{ V}$ und $V_{Gate} = 70\text{ V}$, bei dem sich das Maximum des Elektrolumineszenzspektrums von 535 nm zu 570 nm verschob. Abbildung 6.8b zeigt die Farbverschiebung des Transistors optisch. Die beiden äußeren Bilder zeigen jeweils die Rekombinationszone bei $V_{Gate} = 40\text{ V}$ und $V_{Gate} = 80\text{ V}$. Bei $V_{Gate} = 40\text{ V}$ rekombinierten die Ladungsträger in dem Bereich des Kanals, wo kein Rubren aufgedampft war, und die grüne Emission des reinen F8BT konnte beobachtet werden. Bei einer Gatespannung von 80 V sah man die Emission des Rubrens, das von F8BT angeregt wurde. Das Bild in der Mitte zeigt den ganzen Kanal des Transistors und wurde aufgenommen, während die Gatespannung in 5 V -Schritten erhöht wurde. Der Farbwechsel von grün auf der rechten Seite nach gelb auf der linken Seite ist klar ersichtlich.

6.3 Farbe und Intensität

Wie in Kapitel 6.2 gezeigt, ist die emittierte Farbe des F8BT-Transistors abhängig von der Position der Rekombinationszone im Kanal. Je nachdem, ob die Rekombination unter der zusätzlichen Rubrenschicht stattfindet oder nicht, wird das in F8BT emittierte Licht in Abhängigkeit der Rubrenschichtdicke unterschiedlich stark konvertiert und die Farbe wird vom grünen in den gelben Spektralbereich verschoben oder das F8BT-Spektrum wird beobachtet. Da die CIE-Werte alle auf einer Geraden liegen (Abbildung 6.7) kann die Farbe eindeutig durch den x -Wert angegeben werden.

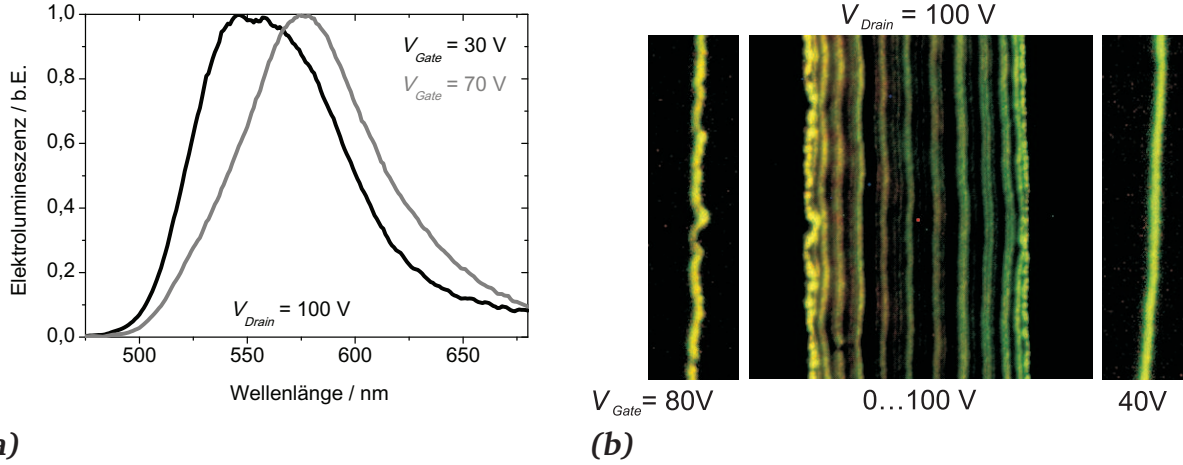


Abbildung 6.8.: (a) Elektrolumineszenzspektren des F8BT/Rubren-Transistors bei Gatespannungen von 30 V und 70 V. Die Verschiebung des Maximums von 535 nm zu 570 nm ist deutlich. (b) Lumineszenzkarte eines F8BT/Rubren-Transistors bei $V_{\text{Drain}} = 100 \text{ V}$. Links: Rekombinationszone bei $V_{\text{Gate}} = 80 \text{ V}$. Mitte: Aufnahme des Kanals bei einer von 10 V bis 90 V in 5 V-Schritten erhöhten Gatespannung mit 180 s Belichtungszeit. Rechts: Rekombinationszone bei $V_{\text{Gate}} = 40 \text{ V}$. Der Farbwechsel von grün zu gelb ist deutlich zu erkennen.

Die Farbe des emittierten Lichts setzt sich aus dem Anteil der F8BT-Emission, die nicht in Rubren absorbiert wird, und der Rubrenemission zusammen. Folglich ändert sie sich für einen festen Ort x_0 und somit eine konstante Rubrenschichtdicke nicht und ist unabhängig von der Gesamtintensität der Lumineszenz. Da der Farbwert x des emittierten Lichts über den Ort der Lichtemission im Kanal x_0 bestimmbar ist, ist er nach Gleichung 2.22 für den Ort der Rekombinationszone x_0 (Kapitel 2.2) von der angelegten Drain- und Gatespannung sowie von den Schwellspannungen für Elektronen und Löcher abhängig:

$$x \propto x_0 = f \left(\frac{V_{\text{Drain}} - V_{\text{Gate}} + V_{\text{th},h}}{V_{\text{Gate}} - V_{\text{th},e}} \right) \quad (6.1)$$

Nach dem Modell von Schmechel [26] ist die Intensität der Lumineszenz Int im ambipolaren Bereich proportional zum Strom I_{Drain} , da alle Ladungsträger in der Rekombinationszone vollständig rekombinieren.

$$I_{\text{Drain}} = \frac{WC}{2x_0} \mu_e (V_{\text{Gate}} - V_{\text{th},e})^2 \quad (6.2)$$

Daraus folgt, dass die Wurzel des Drainstroms für einen festen Ort x_0 proportional zu V_{Gate} ist und die Unbekannte $V_{\text{th},e}$ lediglich zu einem Offset führt. Wegen der Proportionalität von Int und I_{Drain} gilt somit $\sqrt{\text{Int}} \propto V_{\text{Gate}}$.

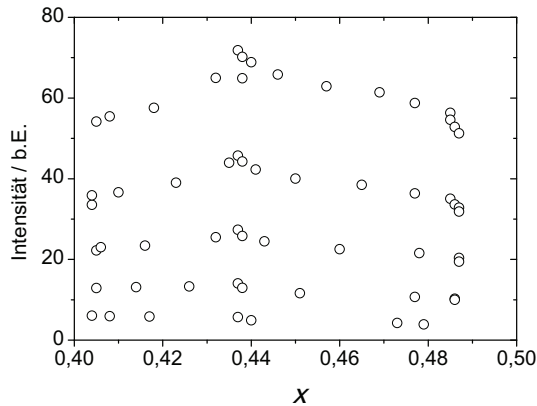
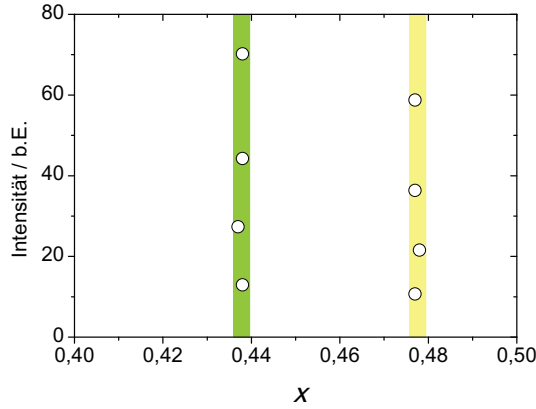


Abbildung 6.9: Intensitäts-Farb-Karte: Die Intensität des emittierten Lichts gegen den x -Wert der CIE-Koordinaten berechnet aus den Spektren der Transferkennlinien bei $V_{Drain} = 60V, 70V, 80V, 90V$ und $100V$ und einer in $2V$ -Schritten erhöhten Gatespannung.

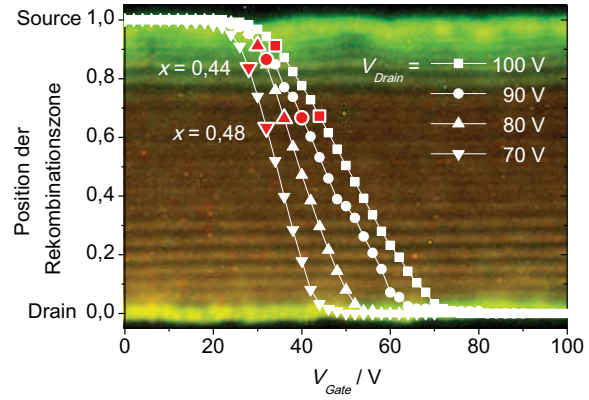
Da der Ort der Ladungsträgerrekombination x_0 vom Verhältnis der Spannungen zu einander und die Intensität des emittierten Lichts nur von der Gatespannung und x_0 abhängen, ist es möglich, bei einem festen Ort x_0 und damit konstantem Farbwert x die Intensität nur über die Gatespannung einzustellen.

Um dies am Bauteil zu untersuchen, wurden die Elektrolumineszenzspektren eines F8BT/Rubren-Transistors während der Aufnahme von Transferkennlinien bei $V_{Drain} = 60V, 70V, 80V, 90V$ und $100V$ bei einer in $2V$ -Schritten erhöhten Gatespannung gemessen und daraus die Intensitäten der emittierten Strahlung und die x -Werte der CIE-Koordinaten bestimmt. Bei einer Auftragung der Intensitäten gegen die x -Werte erhält man eine Intensitäts-Farb-Karte des Transistors, auf der jedes (x, Int) -Paar durch einen Drain- und einen Gatespannungswert bestimmt wird. Abbildung 6.9 zeigt den erreichbaren Werteraum. Man erkennt, dass der x -Wert zwischen $x = 0,40$ und $x = 0,49$ im gesamten Intensitätsbereich einstellbar war. Die Stufe zwischen $x = 0,43$ und $0,44$ kann auf den nicht ganz scharf abgebildeten Rubrenstreifen im Transistorkanal zurückgeführt werden. Fand die Rekombination unter der ausgefranst Kante des Rubrens statt, veränderte sie sich über die Breite des ausgefranst Streifens nicht wesentlich. Im Bereich von $x = 0,40$ bis $0,41$ wurde die pure F8BT-Emission detektiert, wohingegen die Lichtemission bei $x = 0,48$ bis $0,49$ unter dem Rubren mit maximaler Schichtdicke erfolgte und es so zu keiner weiteren Farbverschiebung mehr kam.

Es soll nun gezeigt werden, dass die Intensität an einem festen Ort x_0 über die angelegte Gatespannung eingestellt werden kann. Dazu ist in Abbildung 6.10a ein Ausschnitt der Intensitäts-Farb-Karte abgebildet, in dem die (x, Int) -Paare einen konstanten x -Wert ($x = 0,44$ im grünen und $x = 0,48$ im gelben Spektralbereich) haben und sich die Intensität über den gesamten Bereich erstreckt. In Abbildung 6.10b sind die gemessenen Positionen der Rekombinationszone im Kanal während der Aufnahmen der Transferkennlinien bei unterschiedlichen Drainspannungen dargestellt. Das Gatespannungsfenster, in welchem sich der Streifen der Lichtemission durch den Kanal bewegt, skaliert mit der Höhe der angelegten Spannung zwischen Source- und Drainkontakt. Die Positionen der



(a)



(b)

Abbildung 6.10.: (a) Aus Abbildung 6.9 ausgewählte (x, Int) -Paare mit im grünen und gelben Spektralbereich konstanten x -Werten. (b) Positionen der Rekombinationszone im Kanal gemessen während der Transferkennlinien bei $V_{\text{Drain}} = 70\text{V}$, 80V , 90V und 100V bei einer in 2V -Schritten erhöhten Gatespannung. Die zu den in (a) ausgewählten (x, Int) -Paaren gehörigen Positionen der Rekombinationszone sind hervorgehoben. Hinter den Graphen ist die Lumineszenzkarte des Transistors gelegt.

Rekombinationszone mit konstantem x -Wert aus Abbildung 6.10a sind rot hervorgehoben, wobei in der Lumineszenzkarte des Transistors deutlich zu erkennen ist, dass sich die Rekombinationszone für die Werte mit $x = 0,44$ im Bereich grüner Lichtemission und die Werte mit $x = 0,48$ im Bereich gelb/roter Emission befand.

Trägt man die Intensitäten bei konstantem x -Wert aus Abbildung 6.10 gegen die Gatespannung, bei der das Spektrum gemessen wurde, auf, so kann mit einer Proportionalität zwischen $\sqrt{\text{Int}}$ und V_{Gate} gerechnet werden. Wie in Abbildung 6.11a zu sehen, waren die Intensitäten für den konstanten x -Wert von $0,44$ proportional zu V_{Gate} . Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Abszisse kennzeichnet die Schwellspannung für Elektronen $V_{th,e}$, welche hier $23,6\text{V}$ betrug. Die berechnete $V_{th,e}$ entsprach nicht der nach dem Modell von Schmechel et al. [26] bestimmten Schwellspannung für Elektronen (Schmechel: $V_{th,e} = -24\text{V}$), da im Modell von Schmechel Kontaktphänomene vernachlässigt werden, die aber gerade im F8BT-Transistor aufgrund der hohen Injektionsbarrieren zwischen Gold und den HOMO-/LUMO-Lagen von großer Bedeutung sind [50]. Der Einfluß der Kontakte verringert sich jedoch bei geringeren Drainspannungen und es wurde für diesen Fall von einer Elektronenschwellspannung von 30V in einem baugleichen F8BT-Transistor berichtet [31], welche im Bereich der aus dem Intensitätsverlauf in Abbildung 6.11a bestimmten Schwellspannung liegt.

Da die ausgewählten (x, Int) -Paare einen konstanten x -Wert und somit auch einen konstanten x_0 -Wert besaßen, sollten die jeweiligen Drain- und Gatespannungspaare nach Gleichung 6.1 immer den gleichen Wert liefern. Dazu wurde $V_{th,h}$ so angepasst, dass die Varianz

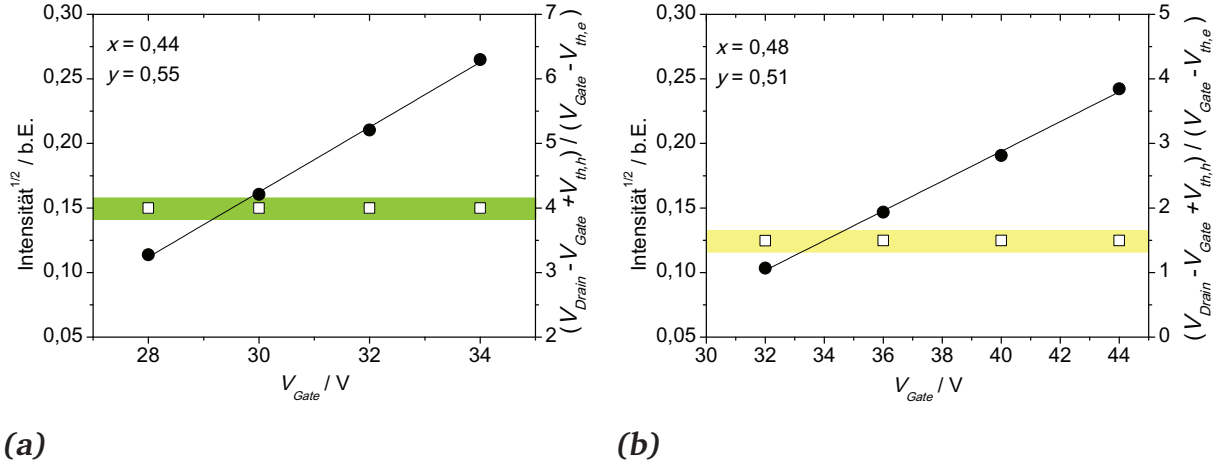


Abbildung 6.11.: (a) (x, Int) -Paare für $x = 0,44$. (b) (x, Int) -Paare für $x = 0,48$.

Die linke y-Achse zeigt die Wurzel der Intensitäten der (x, Int) -Paare aus Abbildung 6.10a gegen V_{Gate} aufgetragen. Die Proportionalität zwischen Intensität und Gatespannung ist erkennbar. Die rechte y-Achse zeigt den über Gleichung 6.1 berechneten konstanten x_0 -Wert, wobei für $V_{th,e}$ (a) 23,6V bzw. (b) 23,2V eingesetzt wurde. Die Schwellspannung für Löcher $V_{th,h}$ wurde mit (a) $-24,4\text{V}$ bzw. (b) $-24,8\text{V}$ so angepasst, dass der Fehler möglichst gering war. Der x -Wert und damit die Farbe des emittierten Lichts waren unabhängig von der Intensität des emittierten Lichts.

in $\frac{V_{\text{Drain}} - V_{\text{Gate}} + V_{th,h}}{V_{\text{Gate}} - V_{th,e}}$ möglichst gering war. In Abbildung 6.11a ist erkennbar, dass der Ort x_0 und somit die Farbe für die verschiedenen V_{Gate} - und V_{Drain} -Werte und $V_{th,e}$ in Gleichung 6.1 eingesetzt für eine angepasste Schwellspannung $V_{th,h}$ von $-24,4\text{V}$ konstant blieb. Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie die Schwellspannung $V_{th,h} = -19\text{V}$, die mit dem Schmechel-Modell [26] berechnet wurde.

Abbildung 6.11b demonstriert, dass die Intensitäten der (x, Int) -Paare für $x = 0,48$ im gelben Spektralbereich ebenfalls proportional zu V_{Gate} waren und dass die jeweiligen Drain- und Gatespannungspaare mit $V_{th,e} = 23,2\text{V}$ und $V_{th,h} = -24,8\text{V}$ in Gleichung 6.1 eingesetzt zeigten, dass x_0 konstant blieb. Die ermittelten Schwellspannungen sind denen für $x = 0,44$ sehr ähnlich.

Wie am Anfang dieses Abschnitts angenommen, zeigt die Intensität des Transistors für einen konstanten Ort x_0 der Rekombinationszone nur eine Abhängigkeit von der Gatespannung. Es ist also möglich, allein über die angelegten Spannungen die Lumineszenzintensität des Transistors einzustellen, während die Farbe der emittierten Strahlung konstant bleibt.

Die Variation der Farbe bei gleichbleibender Intensität und variablem x_0 ist zusätzlich von den optischen Eigenschaften des Rubrens abhängig und daher deutlich schwieriger zu beschreiben. Die Absorption des von F8BT emittierten Lichts in der Rubrenschicht erfolgt nach dem Gesetz von Lambert-Beer $I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$ (Kapitel 3.3.3). Sie ist also von der

Schichtdicke d des Rubrens und damit von der Position der Rekombinationszone im Kanal abhängig. Die Absorption beeinflusst nicht nur die Transmission des in F8BT emittierten Lichts, sondern auch den Anteil der F8BT-Emission, der absorbiert und im besten Fall wieder emittiert wird. Nach dem Frank-Condon-Prinzip wird die absorbierte Energie jedoch nicht vollständig reemittiert und die emittierte Strahlung ist gegenüber der absorbierten rotverschoben [23]. Wegen der Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten α ändert sich die Absorption der F8BT- und der Rubren-Emission mit d nicht linear. All diese Punkte haben letztendlich Auswirkungen auf die gesamte Lumineszenzintensität. Um die Lumineszenzintensität des Transistors konstant halten zu können, müssten diese sich gegenseitig nicht linear beeinflussenden Prozesse zusätzlich zu den elektrischen Spannungen berücksichtigt werden.

6.4 Zusammenfassung

Der spannungsabhängige Farbwechsel im vorgestellten F8BT-Transistor beruht auf der horizontalen Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal und einer zusätzlichen Rubrenschicht, die den Kanal teilweise bedeckt. Durch die Trennung der elektronischen und optischen Prozesse im Transistor durch das Dielektrikum und die Gatelektrode wurden die empfindliche Injektion der komplementären Ladungsträger und der Transport dieser nicht beeinflusst und die Kontrolle über die Position der Rekombinationszone im Transistorkanal blieb erhalten. Je nachdem wo die Ladungsträgerrekombination im Transistorkanal stattfand, wurde die reine F8BT-Emission oder die durch die Rubrenschicht veränderte Emission beobachtet. Somit konnte mit Änderung der angelegten Spannung die Position der Rekombinationszone und damit die emittierte Wellenlänge von grün nach gelb verschoben werden. Weiter wurde gezeigt, dass die Intensität des emittierten Lichts nur von der Gatespannung abhängt und es möglich ist, über eine Spannungsänderung die Lumineszenzintensität des Transistors zu verändern, ohne die Farbe des emittierten Lichts zu beeinflussen.

Teil II.

Die Laminiertechnik am Beispiel unipolarer Transistoren

7 Die Laminiertechnik

Im Rahmen eines BMBF-Projekts¹ am FG Elektronische Materialeigenschaften sollten am normalerweise unzugänglichen Kanal eines polymerbasierten Top-Gate-Transistors Potentialmessungen durchgeführt werden. Diese dienen über die Messung der lokalen Potentialverhältnisse im Transistorkanal während des Betriebs dem Verständnis von Bauteileigenschaften. Da es dazu nötig war, das komplette Bauteil von seinem Substrat zu lösen und umzudrehen, wurde eine neue Technik entwickelt: die Laminiertechnik, die in diesem Teil der Arbeit vorgestellt wird.

Die entwickelte Technik bietet neben der Invertierung ganzer Transistoren auch den Vorteil, in einem Bauteil verschiedene polymere Schichten in beliebiger Reihenfolge aufbauen zu können. Bei Kleinen Molekülen stellt das kein Problem dar, da diese oftmals über die Gasphase aufgebracht werden [49, 87, 90], was die Abscheidung verschiedener Schichten in beliebiger Reihenfolge erlaubt. Da Polymere sich bei einer Verdampfung jedoch zersetzen würden, werden sie in Lösemittel gelöst und dann aus der Lösung über nasschemische Beschichtungstechniken auf das gewünschte Substrat aufgebracht. Dazu stehen mehrere Techniken zu Verfügung wie beispielsweise das Rakeln (*engl.: Doctor blade*), die Tauchbeschichtung (*engl.: Dip coating*) und das Lackschleudern (*engl.: Spin coating*).

Bei der Tauchbeschichtung wird das zu beschichtende Substrat in das Lösemittel, in dem das Polymer gelöst ist, getaucht und dann mit definierter Geschwindigkeit, die neben der Konzentration des Polymers im Lösemittel die Schichtdicke der Polymerschicht bestimmt, herausgezogen [98]. Beim Lackschleudern tropft man eine definierte Menge des in Lösung gebrachten Polymers auf das Substrat, von dem es durch Rotation heruntergeschleudert wird [64, 69, 86, 99]. Die Schichtdicke wird vor allem über die Konzentration des Polymers im Lösemittel und die Rotationsgeschwindigkeit definiert. Bei der Tauchbeschichtung und dem Lackschleudern muss berücksichtigt werden, dass das Lösemittel die darunter liegende Schicht nicht an- oder auflöst. Dies würde zu einer undefinierten Grenzfläche zwischen den Schichten führen.

Beschichtungsmethoden, die dieses Problem umgehen, sind das Transferdrucken und die Laminiermethode. Beim Transferdrucken können Schichten ohne Berücksichtigung der Lösemittel in beliebiger Reihenfolge auf ein Substrat aufgebracht werden. Die Schichten werden dabei auf ein Transfersubstrat abgeschieden und dann lösemittelfrei auf das endgültige Substrat übertragen [100–102]. Dabei wird die Schicht umgedreht und die frühere Oberseite bildet die Grenzfläche zum endgültigen Substrat. Bei der hier vorgestellten Laminiertechnik wird zuerst eine dünne, polymere Schicht von ihrem Substrat abgelöst,

¹ Es handelt sich um das MaDriX-Projekt in Zusammenarbeit mit der Firma POLYIC.

die dann auf Substrate beliebiger Beschaffenheit und Form laminiert werden kann. Dabei bietet sich der Vorteil, dass wahlweise die frühere Ober- oder Unterseite der abgelösten Schicht die Grenzfläche zum Zielsubstrat bilden kann und dementsprechend die andere Seite offen liegt. Ebenfalls ist es möglich, ganze Transistoren von ihrem Substrat zu lösen und invertiert wieder zu laminieren, so dass der vor der Laminierung nicht zugängliche Kanal des Transistors für Potentialmessungen erreichbar wird.

Im folgenden Abschnitt wird die in dieser Arbeit für einen Top-Gate-Transistor mit P3HT als Halbleiter entwickelte Laminiermethode vorgestellt. P3HT ist ein aus der Literatur bekannter Lochleiter mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu $1,7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der in p-Typ-Transistoren zur Anwendung kommt [42, 68–71]. Für einzelne Schichten und mit anderen Materialkombinationen ist die Laminiertechnik in der Literatur bekannt [103–105].

7.1 Ablösen und Aufnehmen einer P3HT-Schicht

Bei der Laminiermethode wird die geschleuderte Halbleiterschicht von dem Substrat, auf das sie geschleudert wurde, wieder gelöst und dann auf ein beliebiges Zielsubstrat laminiert. Damit die P3HT-Schicht vom Substrat wieder abgetrennt werden konnte, wurde auf dieses zuvor eine Opferschicht abgeschieden, die in einem zu P3HT orthogonalem Lösemittel löslich ist. Es kam das wasserlösliche Polymer PVA zum Einsatz. Um eine freischwimmende P3HT-Schicht zu erhalten, wurde das mit PVA und P3HT beschichtete Substrat unter flachem Winkel in destilliertes Wasser getaucht, so dass sich das PVA wieder löste und das wasserunlösliche P3HT aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers auf der Wasseroberfläche schwamm. Abbildung 7.1a zeigt dieses. Die magentafarbene 60 nm dicke P3HT-Schicht war bereits teilweise vom Substrat gelöst und wurde von der Oberflächenspannung des Wassers nach oben gezogen. In Abbildung 7.1b war die P3HT-Schicht vollständig gelöst und schwamm freibeweglich auf der Wasseroberfläche.

Die freischwimmende P3HT-Schicht konnte jetzt mit einem Substrat beliebiger Form und Größe aufgenommen werden. Das Aufnehmen des P3HTs ist in den Abbildungen 7.1c bis 7.1f schrittweise gezeigt. In 7.1c wurde das Zielsubstrat, hier ein Si/SiO₂-Substrat, so an die P3HT-Schicht angelegt, dass die Kante des Substrats parallel zur Schicht ausgerichtet und ca. 1 mm vom Rand der P3HT-Schicht entfernt war. Durch Absenken des Substrats wurde die P3HT-Schicht unter das Wasser gezogen und von der Oberflächenspannung des Wassers an das Si/SiO₂-Substrat gedrückt. In Abbildung 7.1d war das Si/SiO₂-Substrat weiter abgesenkt und die P3HT-Schicht fast vollständig auf das Substrat aufgezogen. Abbildungen 7.1e und 7.1f zeigen die vollständig auf das Substrat laminierte P3HT-Schicht.

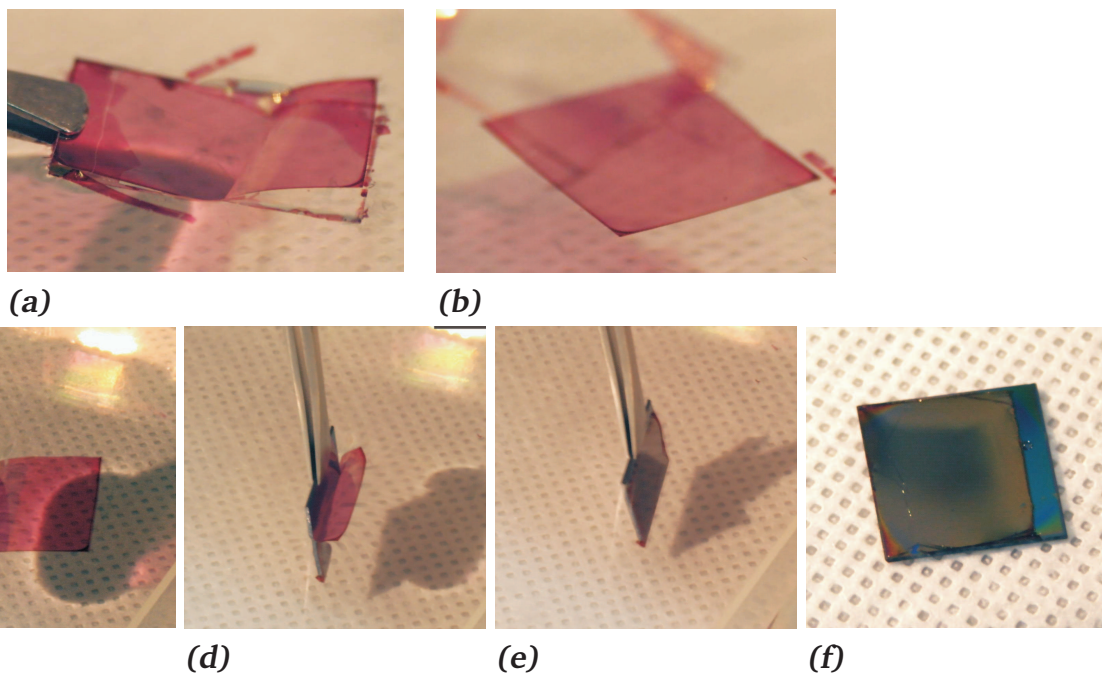


Abbildung 7.1.: Oben: Ablösen einer P3HT-Schicht von einem mit PVA und P3HT beschichteten Substrat. (a) Die PVA-Schicht ist im Wasser teilweise aufgelöst, die P3HT-Schicht vom Substrat teilweise abgelöst und wird von der Oberflächenspannung des Wasser nach oben gezogen. (b) Die P3HT-Schicht ist vollständig vom Substrat abgelöst und schwimmt frei beweglich auf der Wasseroberfläche.

Unten: Schrittweise Laminierung einer frei schwimmenden P3HT-Schicht auf ein mit PMMA beschichtetes Si/SiO₂-Substrat. (c) Das Substrat wird an die P3HT-Schicht angelegt. (d) Durch das Absenken des Substrats ins Wasser kann die P3HT-Schicht auf das Substrat gezogen werden. (e) und (f) Die P3HT-Schicht ist vollständig auf das Substrat aufgezo-gen.

Mit dieser Technik ist es möglich, einzelne Schichten in gewünschter Folge zu laminieren und auch umzudrehen, so dass die normalerweise nicht zugängliche Unterseite einer geschleuderten Schicht zugänglich wird. Auch können ganze, von ihrem Substrat gelöste Bauteile freistehend aufgespannt oder umgedreht auf beliebig geformte Unterlagen laminiert werden.

7.2 Die laminierte P3HT-Schicht

Die auf dem Wasser schwimmende Schicht kann auf zwei Weisen aufgenommen werden: Entweder die Schicht wird bei der Lamination umgedreht wie Abbildungen 7.1c bis 7.1f und schematisch 7.2 links zeigen, so dass die früher Oberseite die Grenzfläche zum Substrat bildet, oder die P3HT-Schicht wird von unten aufgenommen (Abbildung 7.2 rechts), dann bildet die frühere Unterseite die Grenzfläche zum Substrat. Diese verschiedenen Laminierungsmöglichkeiten erlauben es, nicht nur die Oberseite der geschleuderten P3HT-Schicht zu untersuchen, sondern auch die mit herkömmlichen Beschichtungsmethoden nicht er-

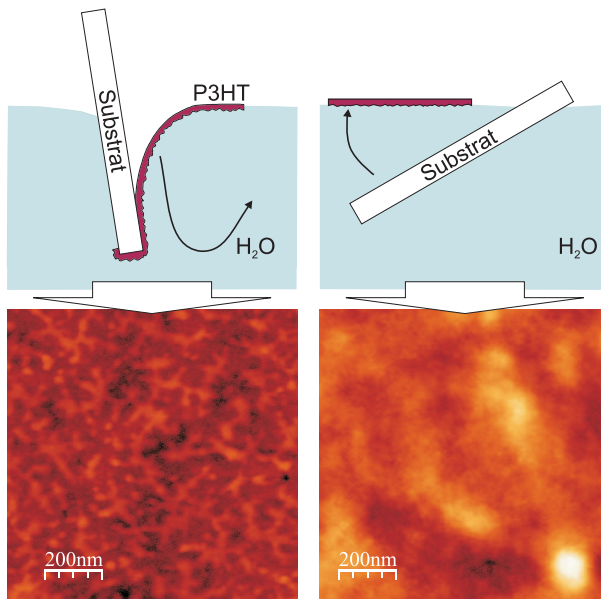


Abbildung 7.2: Verschiedenes Aufnehmen der freischwimmenden P3HT-Schicht und AFM-Aufnahmen der jeweils freiliegenden Seite.

Links: Die P3HT-Schicht wird so auf das Substrat laminiert, dass die Seite, an der sich das PVA gelöst hat (geriffelt dargestellt), frei zugänglich ist.

Rechts: Die Seite, die nie mit PVA in Berührung war, bildet die freiliegende Oberseite.

reichbare Unterseite der Schicht zugänglich zu machen. Eine selektive Untersuchung der ehemaligen Ober- und Unterseite der auf PVA geschleuderten P3HT-Schicht wird somit möglich.

Abbildung 7.2 zeigt AFM-Aufnahmen der verschieden aufgenommenen P3HT-Schichten. Die Seite der P3HT-Schicht, die nie mit PVA in Berührung war, zeigt in Abbildung 7.2 rechts eine strukturlose Fläche, wohingegen die Seite der P3HT-Schicht, an der sich das PVA gelöst hat, in Abbildung 7.2 links eine fingerartige Struktur aufweist. Diese Struktur kann auf während des Ablösevorgangs nicht vollständig gelöstes PVA hindeuten, das die P3HT-Schicht entweder ganzflächig oder partiell bedeckt.

Um PVA-Rückstände auf der P3HT-Oberfläche zu untersuchen, wurden Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie an den unterschiedlichen Seiten der P3HT-Schicht durchgeführt. Abbildung 7.3 zeigt die Spektren der verschiedenen Schichten. Messungen 7.3(a) und (b) zeigen eine auf ein Si/SiO₂-Substrat geschleuderte 20 nm dicke PVA- und eine 3 nm dicke P3HT-Schicht. Die Emissionslinie des Sauerstoff 1s (O 1s)-Orbitals der PVA-Schicht beruht auf der Hydroxylgruppe in der Wiederholeinheit des PVAs. Die P3HT-Schicht zeigt eine Emissionslinie des O 1s-Orbitals mit sehr geringer Intensität, die auf Sauerstoffadsorption auf der Oberfläche der Probe durch den Transport an Luft zurückgeführt werden kann. Die Emissionslinie des Kohlenstoff 1s (C 1s)-Orbitals der PVA-Schicht zeigt aufgrund der unterschiedlichen Bindungen der Kohlenstoffatome zu Wasserstoff und Sauerstoff in PVA zwei Maxima („chemische Verschiebung“). Die Emissionslinie des C 1s-Orbitals der P3HT-Schicht zeigt nur ein Maximum, da sich die verschiedenen Kohlenstoffspezies des P3HTs nicht sehr stark in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden. Entsprechend der Zusammensetzung zeigt P3HT eine Emissionslinie des Schwefel 2p (S 2p)-Orbitals. Die Emissionslinie ist aufgrund der Spinbahnwechselwirkung der p-Orbitale des Schwefelatoms in zwei Linien aufgespalten.

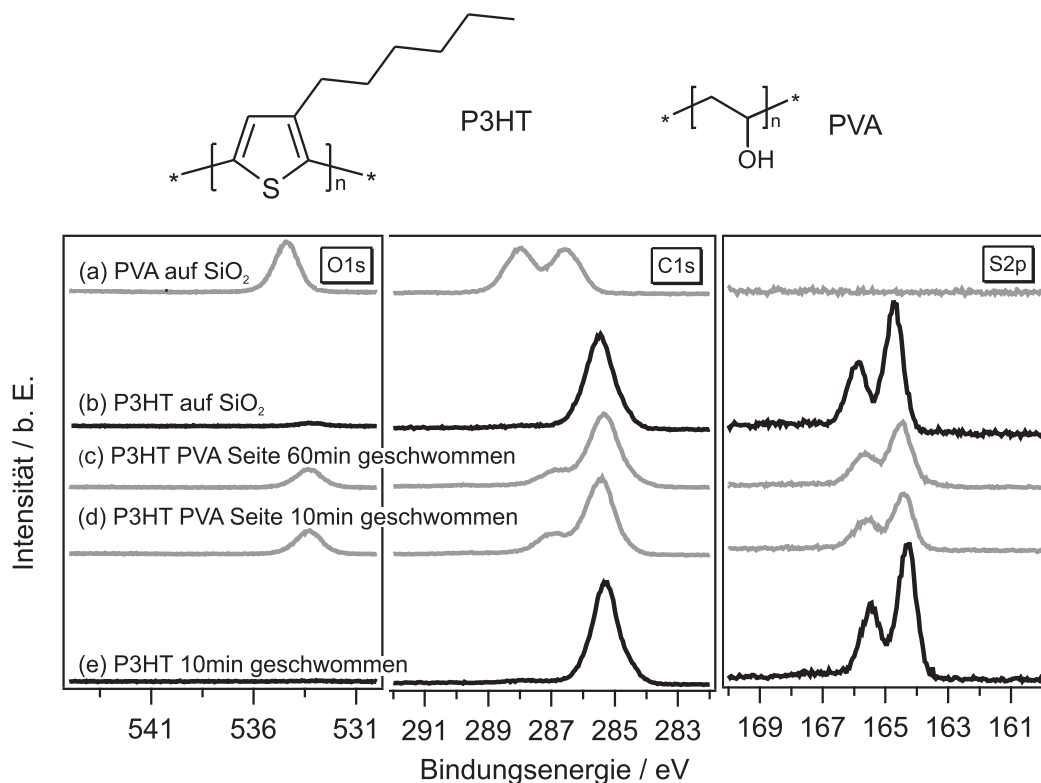


Abbildung 7.3.: Photoemissionsspektren der PVA und P3HT-Schichten und Strukturformeln von PVA und P3HT.

(a) 20 nm dicke PVA-Schicht auf Si/SiO₂-Substrat geschleudert. (b) 3 nm dicke P3HT-Schicht auf Si/SiO₂-Substrat geschleudert. (c) 60 nm dicke P3HT-Schicht auf Si/SiO₂-Substrat umgedreht laminiert (PVA-Seite oben), nachdem sie 60 min auf Wasser geschwommen ist. (d) Wie (c) nur betrug die Schwimmdauer 10 min. (e) 60 nm dicke P3HT-Schicht von unten aufgenommen (PVA-Seite unten). Die Schwimmdauer betrug 10 min.

Messungen (c) und (d) zeigen die Emissionslinien der Oberfläche von P3HT-Schichten, die mit PVA in Berührung waren. Schicht (c) schwamm 60 min auf der Wasseroberfläche, Schicht (d) 10 min. Beide Schichten zeigen eine Emissionslinie des O 1s-Orbitals, die sich deutlich von der in (b) gefundenen unterscheidet. Die Emissionslinie demonstriert, dass sich das PVA während des Ablösevorgangs nicht vollständig gelöst hat und sich immer noch Reste auf der P3HT-Schicht befanden. Die Emissionslinie des C 1s-Orbitals zeigt verglichen mit der reinen P3HT-Schicht aus Messung (b) eine Schulter bei höheren Bindungsenergien, die auf das nicht gelöste PVA zurückzuführen ist. Die Intensität der Emissionslinie des S 2p-Orbitals ist wegen der PVA-Reste auf der P3HT-Oberfläche abgeschwächt. Die Verweildauer auf Wasser zeigt keinen Einfluss auf die Intensität der Emissionslinien, wie der Vergleich der Messungen (c) und (d) zeigt.

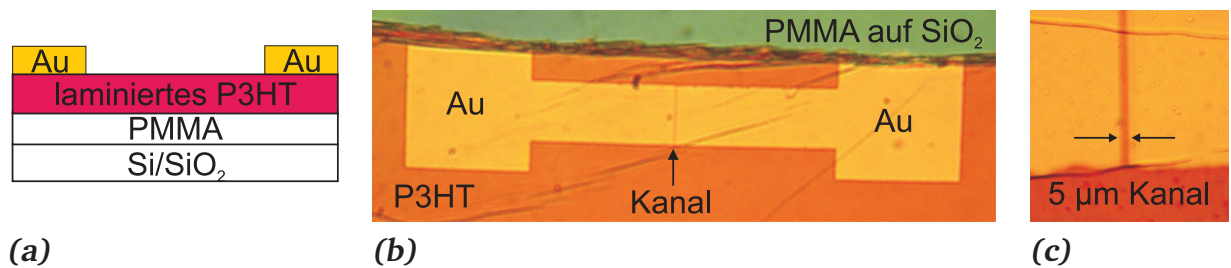


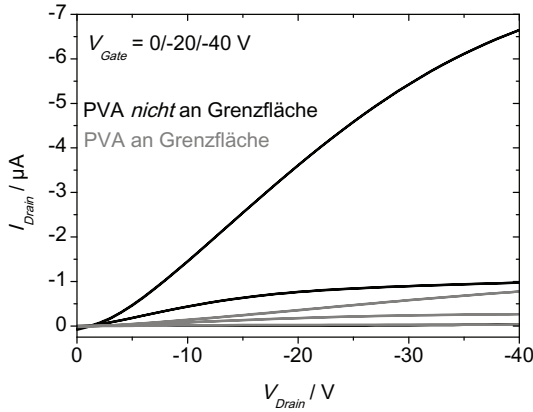
Abbildung 7.4.: (a) Aufbau des Transistors mit laminierter P3HT-Schicht: Si/SiO₂ / PMMA (100 nm) / P3HT (60 nm) / Au (50 nm) (b) Photographie des Transistors. Das mit PMMA beschichtete Si/SiO₂-Substrat ist grün erkennbar; die aufgenommene P3HT-Schicht rot. Die Goldkontakte, die einen Kanal mit einer Länge von 5 µm bilden, erscheinen gelb. (c) Der Kanal ist vergrößert dargestellt.

Messung (e) zeigt die Seite einer 10 min auf Wasser geschwommenen P3HT-Schicht, die nie mit PVA in Berührung war. Es ist wie in Messung (b) keine Intensität des O 1s-Orbitals zu sehen und die Emissionslinie des C 1s-Orbitals besitzt keine Schulter bei höheren Bindungsenergien wie bei (c) oder (d). Auch zeigt die Emissionslinie des S 2p-Orbitals die gleiche Intensität wie in Messung (b).

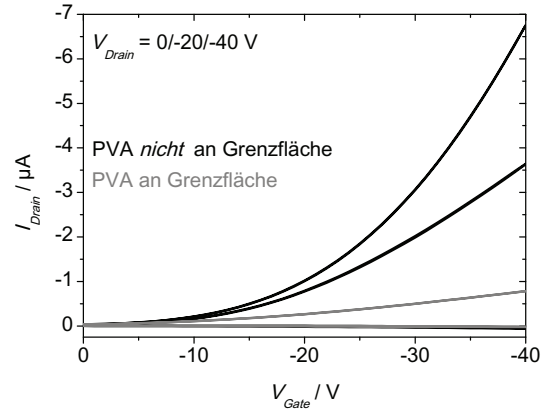
Als Ergebnis der PES-Messung ist festzuhalten, dass die während des Ablösevorgangs obere Seite der P3HT-Schicht frei von PVA war. Von der Unterseite hingegen löste sich das PVA unabhängig von der Verweildauer der P3HT-Schicht auf Wasser nicht vollständig und es blieben Reste zurück.

Dies kann an einer partiellen Vernetzung des PVAs liegen. Schleudert man PVA auf ein Substrat auf, so richten sich die Makromolekülketten teilweise parallel aus und es kommt zu einer intermolekularen Ausbildung von Wasserstoffbrücken entlang der PVA-Ketten [106]. Die Vernetzung der Ketten durch die Wasserstoffbrücken ist so stark, dass eine Temperatur von 60 °C, die das Wasser während des Ablöseprozesses hatte, nicht ausreicht, um diese wieder aufzubrechen [106]. Erst bei Siedetemperatur des Wassers würde die Wärmebewegung der Makromolekülketten so stark werden, dass die Parallelorientierung der Ketten gestört werden würde. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten würden daraufhin geschwächt werden, an ihre Stelle träten Wassermoleküle in Wechselwirkung mit den OH-Gruppen des PVAs und die Vernetzung würde aufgehoben. Deswegen lösten sich während des Ablösevorganges nur die Bereiche des PVAs wieder, in denen sich die PVA-Ketten während des Aufschleuderns nicht ausgerichtet haben und nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt wurden.

Um die Auswirkungen des Laminierens und der PVA-Reste auf die Ladungsträgerbeweglichkeit des P3HTs zu untersuchen, bietet es sich an, basierend auf den abgelösten P3HT-Schichten einen Transistor zu realisieren. Transistoren mit P3HT werden oft im Bottom-Contact-Top-Gate-Aufbau mit z.B. PMMA als Dielektrikum realisiert [9, 69, 99],



(a)



(b)

Abbildung 7.5.: Kennlinien von P3HT-Transistoren mit verschiedenen aufgenommenen P3HT-Schichten. Schwarz: Der Ladungsträgertransport fand an der Grenzfläche zwischen PMMA und der Seite der P3HT-Schicht statt, die nicht mit PVA in Berührung war. Grau: Der Ladungsträgertransport fand an der Grenzfläche zwischen PMMA und der Seite der P3HT-Schicht statt, die mit PVA in Berührung war. (a) Ausgangs- und (b) Transferkennlinien bei V_{Gate} bzw. $V_{Drain} = 0\text{V}/-20\text{V}/-40\text{V}$.

da die Schichtreihenfolge in diesem Aufbau mit den gebräuchlichen nasschemischen Abscheideverfahren gut zu realisieren ist [64, 69, 99]. Mit der Laminiermethode kann nun ein Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbau mit PMMA als Dielektrikum gewählt werden, wobei die P3HT-Schicht auf die dielektrische PMMA-Schicht laminiert wird. Dabei kann einmal die ehemalige Ober- und einmal die ehemalige Unterseite der P3HT-Schicht die Grenzfläche zu PMMA stellen. Der Aufbau ist in Abbildung 7.4a skizziert. Diese Schichtreihenfolge ist mit nasschemischen Abscheidetechniken nicht realisierbar, da das Lösemittel, in dem P3HT gelöst wird, die PMMA-Schicht anlösen würde. Dies würde zu einer diffusen Grenzfläche zwischen PMMA und P3HT oder zur vollständigen Auflösung des PMMA führen. Der Vorteil des Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbaus besteht darin, dass der Kanal des Transistors für oberflächensensitive Messungen wie z.B. Potentialmessungen frei zugänglich ist.

Abbildung 7.4b zeigt den Transistor mit von unten aufgenommenem P3HT photographisch. Das P3HT erscheint auf dem mit PMMA beschichteten, grünen Si/SiO₂-Substrat rot, die Goldkontakte sind gelb. Das P3HT lag nicht ganz plan auf dem mit PMMA beschichteten Si/SiO₂-Substrat auf, sondern bildete einige Falten. Abbildung 7.4c zeigt den 5 μm langen Kanal, auch dort sind Falten des P3HTs erkennbar. Diese behinderten die Funktionalität des Bauteils allerdings nicht, wie die Ausgangs- und Transferkennlinien der Transistoren mit den verschiedenen aufgenommenen P3HT-Schichten in Abbildung 7.5 demonstrieren. Für die Transistoren war eine klare Modulation des Drainstroms mit anteigender Drain- bzw. Gatespannung erkennbar. Jedoch zeigte der Transistor mit umgedrehter

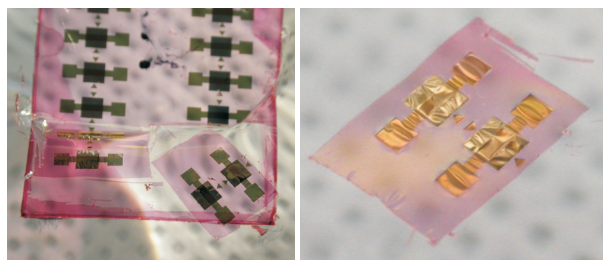
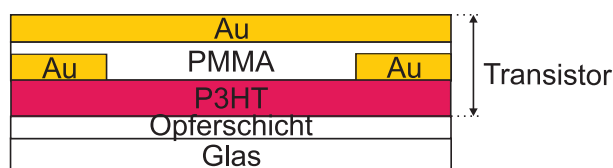
P3HT-Schicht höhere Ströme als das Bauteil, bei dem die P3HT-Schicht von unten aufgenommen wurde. Die aus den Transferkennlinien berechneten Löcherbeweglichkeiten und Schwellspannungen für die verschiedenen P3HT-Transistoren sind folgende:

Aufbau	Beweglichkeit [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwellspannung [V]
direkt aufgenommen: PVA an Grenzfläche	$5,6 \times 10^{-4}$	10,1
umgedreht: PVA <i>nicht</i> an Grenzfläche	$1,3 \times 10^{-2}$	-9,6

Die Beweglichkeit des Transistors mit umgedrehter P3HT-Schicht lag mit $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte für P3HT [42, 68–71, 107]. Die Schwellspannung des Transistors betrug $-9,6 \text{ V}$, es wurden also ab dieser Gatespannung Löcher im Kanal akkumuliert. Dieser Wert liegt im selben Bereich wie für einen Bottom-Contact-Top-Gate-Transistor, dessen P3HT- und PMMA-Schicht mittels Lackschleudern hergestellt wurde. Das zeigt, dass der Ablöse- und Laminierungsvorgang auf diese Seite der P3HT-Schicht keinen Einfluss hatte und die Ladungsträgerbeweglichkeiten und Injektionseigenschaften nicht beeinträchtigte.

Die Beweglichkeit des Transistors mit direkt aufgenommener P3HT-Schicht war mit $5,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zwei Größenordnungen geringer, die Schwellspannung betrug $10,1 \text{ V}$. Es lagen dementsprechend schon ab einer Gatespannung von $10,1 \text{ V}$ Löcher im Kanal vor. Diese Löcherakkumulation kann auf das nicht vollständig gelöste PVA an der P3HT/PMMA-Grenzfläche zurückzuführen sein, an welcher der Ladungstransport stattfand. PVA besitzt Hydroxylgruppen (siehe Abbildung 3.1c), die als Elektronenfalle fungieren und so permanente Elektronen an der Grenzfläche zur Folge haben können. Eine diese Elektronen kompensierende positive Ladungsträgerdichte kann die positive Schwellspannung des Transistors zur Folge haben. Da die Unterschiede der Beweglichkeiten an verschiedenen Rauigkeiten der Oberflächen liegen könnten, wurden die Profile aus den AFM-Messungen (hier nicht gezeigt) der verschiedenen aufgenommenen P3HT-Schichten bestimmt. Die Profile der P3HT-Seiten zeigten beide eine RMS-Rauigkeit von ca. 10 nm und unterschieden sich nicht ausschlaggebend voneinander. Dies sollte keinen Einfluss auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Transistoren haben. Worauf die verringerte Beweglichkeit zurückzuführen ist, konnte hier nicht abschließend geklärt werden.

Ein Vorteil der Laminiertechnik ist, dass dünne, polymere Schichten von ihrem Substrat gelöst werden können, während die elektrische Funktionalität der Schicht weitestgehend erhalten bleibt. Durch die direkte oder umgedrehte Lamination der Schicht wird der Zugang zu beiden Seiten möglich. Ein Nachteil ist jedoch, dass sich bei Verwendung von PVA als Opferschicht das PVA während des Ablöseprozesses nicht vollständig löst und Reste zurückbleiben. Um dies zu vermeiden, müsste die Temperatur des Wassers, in dem die PVA-Schicht gelöst wird, ca. 95 °C betragen, wodurch aber das P3HT beeinträchtigt wird. Ei-



(a)

(b)

Abbildung 7.6.: (a) Aufbau des freistehenden P3HT-Transistors. Der P3HT-Transistor wurde auf einem Glassubstrat mit Opferschicht aufgebracht: Glas / Opferschicht / P3HT (45 nm) / Au (50 nm) / PMMA (250 nm) / Au (80 nm). (b) Ablösevorgang des kompletten Bauteils. Links: Die vereinzelt Transistoren sind teilweise vom Substrat gelöst. Rechts: Der auf Wasser freischwimmende Transistor.

ne weitere Möglichkeit wäre die Verwendung eines anderen Opfermaterials, das in einem zu P3HT orthogonalem Lösungsmittel löslich ist und sich während des Lackschleuderns nicht vernetzt und dann wieder komplett löst.

7.3 Der laminierte P3HT-Transistor

Die Laminiermethode erlaubt es ebenfalls, ganze Bauteile von einem Substrat zu lösen, wie hier an einem P3HT-Transistor demonstriert werden soll. Dazu wurde ein OFET auf der Opferschicht aufgebaut, wie in Abbildung 7.6a für einen Top-Contact-Top-Gate-Aufbau gezeigt ist. Für diese Geometrie wurden auf den Halbleiter die Kontakte, dann das Dielektrikum und die Gateelektrode abgeschieden. Die Herangehensweise stellte sicher, dass sich der Transistor von der Opferschicht lösen ließ, da die Kontakte nicht wie bei einem Bottom-Contact-Aufbau als erstes, sondern auf den Halbleiter abgeschieden wurden. So wurde eine Diffusion des Golds in die darunter liegende polymere Opferschicht [108] während der Verdampfung vermieden, da P3HT die Grenzfläche zur Opferschicht darstellte. Abbildung 7.6a zeigt den Aufbau des Transistors. Folglich konnte mit einem erfolgreichen Ablösen des Transistors gerechnet werden.

Um die Transistoren mit der Laminiermethode wieder vom Substrat abzulösen, wurden sie zuerst auf dem Substrat separiert und dann von diesem gelöst, indem das Substrat unter flachem Winkel in Wasser getaucht wurde. Abbildung 7.6b zeigt zwei Transistoren mit einer gesamten Bauteildicke von 425 nm während und nach dem Ablösevorgang frei auf der Wasseroberfläche schwimmend.

Befand sich der OFET auf der Wasseroberfläche, so war eine beliebige Handhabung wie Biegen, Falten oder Umdrehen möglich. Da der OFET nicht mehr durch das Substrat stabilisiert wurde, relaxierten die inneren Spannungen, erkennbar an der welligen Oberfläche

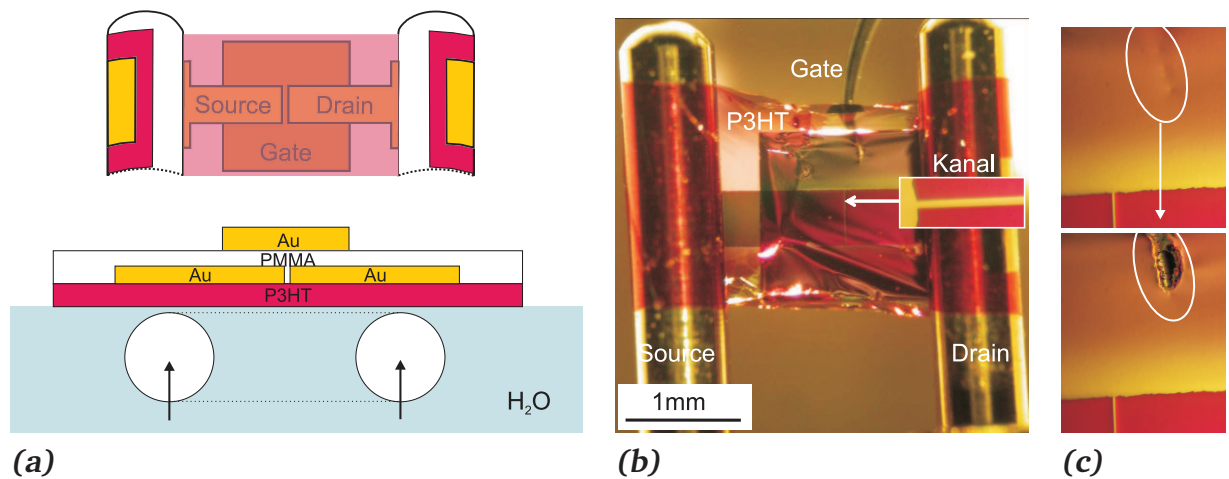


Abbildung 7.7.: Der freistehende P3HT-Transistor. (a) und (b) Der Transistor wurde mit zwei Kontaktstiften aufgenommen und war auf einer Fläche von 4 mm^2 freistehend. Die auflaminierten Source- und Drainelektroden bildeten den Kontakt zu den Stiften aus, während die Gateelektrode mit einer Nadel kontaktiert wurde. Der Kanal ist noch einmal vergrößert gezeigt. (c) Schädigung des Gatekontakts durch Wärmebildung während des Bauteilbetriebs.

in Abbildung 7.6b. Besonders im Bereich der Kontakte war der Abbau der Spannung gut sichtbar. Die vereinzelt Transistoren konnten nun auf Substrate beliebiger Form aus Glas, Kunststoff oder Metall aufgenommen werden. Die hohe Flexibilität der sich selbsttragenden OFETs beruht auf der geringen Schichtdicke dieser Bauteile und erlaubte es sogar, die OFETs um Substratecken oder Kontaktstifte zu wickeln, und so elektrischen Kontakt zu den Elektroden des OFETs herzustellen. Abbildung 7.7a skizziert das Aufnehmen des Transistors mit zwei Kontaktstiften. Die Stifte wurden dazu unter den im Wasser schwimmenden Transistor geführt und der Transistor damit aufgenommen, so dass die metallischen Source- und Drainelektroden auf den Metallstiften lagen. Indem man die Stifte über die Wasseroberfläche anhub, wickelte sich der Transistor um sie herum. Die Photographie in Abbildung 7.7b zeigt den selbstkontaktierten OFET, der zwischen zwei Metallstiften aufgespannt und dabei über eine Fläche von 4 mm^2 freistehend war. Das Bild wurde von der Seite aufgenommen, die mit der Wasseroberfläche in Berührung war. Eine Kontaktnadel stellte den Kontakt zur Gateelektrode her, indem sie diese von hinten berührte.

Obwohl der freistehende Transistor sehr flexibel war und sich auf dem Wasser schwimmend selbst entfalten konnte, war er mechanisch nicht stabil. Zog man ihn an zwei Ecken auseinander, so zerriß er sehr leicht. Auch gerade wegen des fehlenden Substrats war die Wärmeableitung während des Bauteilbetriebs kritisch. In Abbildung 7.7c ist der Ausschnitt gezeigt, in dem sich die Kontaktnadel und die Gateelektrode berührten. Die Kontaktnadel drückte aufgrund der geringen Auflagefläche die Gateelektrode auseinander, was im Berührungspunkt zu hohen Stromdichten und einer Deformation führte. Abgesehen von dieser Schädigung hielt der OFET den angelegten Spannungen während des Betriebs je-

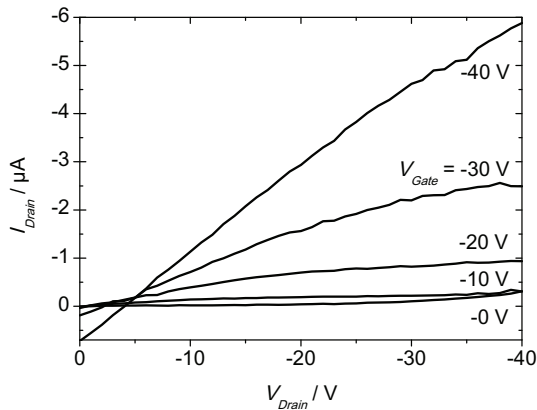


Abbildung 7.8: Ausgangskennlinienfeld des über 4 mm^2 freistehenden P3HT-Transistors mit einer Gesamtdicke von 425 nm . Die Modulation des Drainstroms mit Änderung der Drainspannung ist klar erkennbar.

doch stand. Die Ausgangskennlinie des freistehenden OFETs in Abbildung 7.8 zeigt die Modulation des Drainstroms mit Änderung der Drainspannung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lag mit $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geringfügig unter den in der Literatur bekannten Werten [42, 68–71, 107], die Schwellspannung befand sich mit -9 V im selben Bereich wie für den Transistor mit umgedrehter P3HT-Schicht aus Kapitel 7.2. Der Laminierungsvorgang beeinträchtigte folglich die Funktionalität des freistehenden, 425 nm dicken Transistors kaum.

Um den Kanal des Top-Gate-Transistors für Potentialmessungen zugänglich zu machen, wurde der auf der Wasseroberfläche freischwimmende Transistor umgedreht laminiert. Abbildung 7.9 zeigt die an einem invertierten P3HT-Transistor durchgeführten Potentialmessungen, die die Funktionalität des FETs demonstrieren. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse wird im Rahmen der Dissertation von Lorenz Kehrer erfolgen.

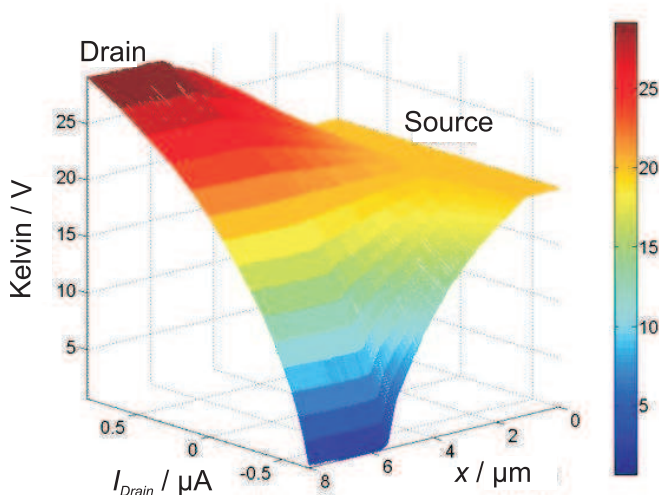


Abbildung 7.9: Potentialmessungen am invertierten Top-Gate P3HT-Transistor. Drainstrom (y-Achse) als Funktion der gemessenen Potentiale von Source und Drain (z-Achse) bezogen auf die Position im Bauteil (x-Achse). Das Potential am Sourcekontakt ($x < 1 \mu\text{m}$) war konstant 20 V , das Potential am Drainkontakt ($x > 6 \mu\text{m}$) wurde zwischen 30 V und 0 V variiert. Die Gateelektrode war geerdet.

7.4 Zusammenfassung

Es ist bemerkenswert, dass eine 60 nm dicke Halbleiterschicht mit einer Fläche von mehr als 1 cm^2 ohne Beeinträchtigung von einem Substrat gelöst und auf eine beliebige Unterlage laminiert werden konnte. Dabei bieten sich unter anderem zwei Möglichkeiten der Lamination: die P3HT-Schicht konnte mit der Oberseite nach oben oder unten auflaminiert werden. Somit wurden beide Seiten der Halbleiterschicht zugänglich gemacht und konnten untersucht werden. Es stellte sich bei der Charakterisierung der zwei P3HT-Seiten mit Rasterkraftmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie heraus, dass die Opferschicht PVA aufgrund von ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen nicht vollständig gelöst wurde und PVA-Reste auf der Unterseite der geschleuderten Schicht zurückblieben. Die Transporteigenschaften der Halbleiterschicht bleiben durch die Laminiertechnik im Falle des P3HTs erhalten, wie in einem Transistoraufbau gezeigt wurde. An der Oberseite der geschleuderten P3HT-Schicht beträgt die Löcherbeweglichkeit $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, das im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte für P3HT liegt. An der Unterseite ist die Beweglichkeit zwei Größenordnungen geringer, was auf Reste der Opferschicht an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum oder auf die Transporteigenschaften der Halbleiterschicht selbst zurückzuführen ist. Die selektive Lamination eröffnet die Möglichkeit, mit oberflächensensitiven Messungen wie AFM oder PES die sonst nicht zugänglichen unterschiedlichen Seiten einer 60 nm dicken Polymerschicht zu untersuchen. PVA als Opferschicht stellte sich jedoch als nicht ideal heraus, da es sich während des Ablöseprozesses nicht vollständig löst.

Desweiteren gelang es, vollständige Bauteile mit einer Schichtdicke von unter 500 nm ohne Beeinträchtigung der Funktionalität mit der Laminiertechnik von ihrem Substrat zu lösen und über 4 mm^2 freistehend aufzuspannen. Das erlaubt es, beispielsweise ganze Schaltkreise zu laminieren oder den freiliegenden Kanal eines Top-Gate Transistors hinsichtlich der Potenzialverteilung während des Betriebs zu untersuchen.

8 Zusammenfassung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen leuchtenden, ambipolaren Transistor zu realisieren, der unterschiedliche Farben emittieren kann, indem man die angelegten Spannungen ändert: ein spannungsabhängiges Mehrfarbenpixel. Dazu wurde die spannungsabhängige Position der Lichtemission im Transistorkanal eines leuchtenden Feldeffekt-Transistors genutzt.

Der **erste Abschnitt des ersten Teils** stellt einen zwei Farben emittierenden Transistor vor, der auf einem ambipolaren Ditetracen-Transistor basiert. Der Ditetracen-Transistor zeigt sowohl Lichtemission im ambipolaren als auch Emission im unipolaren p-Typ-Bereich. Die Emission im unipolaren Bereich kann auf ein Elektronenreservoir im Ditetracen unter dem Calciumkontakt zurückgeführt werden, das sich aufgrund eines Ohm'schen Kontakts zwischen Calcium und Ditetracen ausbildet. Löcher, die im p-Typ-Regime durch den Kanal getrieben werden, rekombinieren mit den Elektronen aus dem Reservoir unter dem Calciumkontakt im Ditetracen strahlend. Da sich im ambipolaren Bereich die Position der Rekombinationszone in der Mitte des Kanals an der Grenzfläche zum Dielektrikum befindet, findet neben der horizontalen Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal auch eine vertikale Bewegung durch den Halbleiter statt, wenn das Regime des Transistors von unipolar zu ambipolar geändert wird. Diese vertikale Bewegung der Rekombinationszone erlaubte die Realisierung eines Transistors mit spannungsabhängigem Farbwechsel, indem auf die Ditetracenschicht ein zweiter Halbleiter mit einer von Ditetracen farblich verschiedenen Lumineszenzfarbe aufgebracht wurde. Durchläuft die Rekombinationszone während eines Wechsels des Transistorregimes den Halbleiterstapel, so rekombinieren die Ladungsträger einmal im oberen und einmal im unteren Halbleiter und die Farbe des emittierten Lichts ändert sich. Da Tetracen ebenfalls ein Leuchten im unipolaren p-Typ- und im ambipolaren Bereich zeigt, eignete es sich als zweiter Halbleiter. Durch die angelegten Spannungen konnte der Ort der Rekombinationszone im oberen oder unteren Halbleiter bestimmt werden und die Emissionsfarbe änderte sich von grün (Rekombination in Tetracen) nach rot (Rekombination in Ditetracen). Das Maximum der Elektrolumineszenzspektren wurde dabei von 530 nm zu 580 nm verschoben, während sich die CIE-Koordinaten des Transistors von $x = 0,42$, $y = 0,57$ (unipolares p-Typ-Regime) zu $x = 0,59$, $y = 0,41$ (ambipolares Regime) änderten. Abbildung 8.1 zeigt dies zusammenfassend.

Im **zweiten Abschnitt** wurden die Auswirkungen einer Dotierung auf die Injektion der Ladungsträger und die Transporteigenschaften eines Transistors untersucht. Das Ziel einer graduellen Dotierung wäre eine Farbvarianz über das Dotierprofil gewesen, wenn die Rekombinationszone durch den Kanal geschoben wird. Dazu wurden anhand des ambipo-

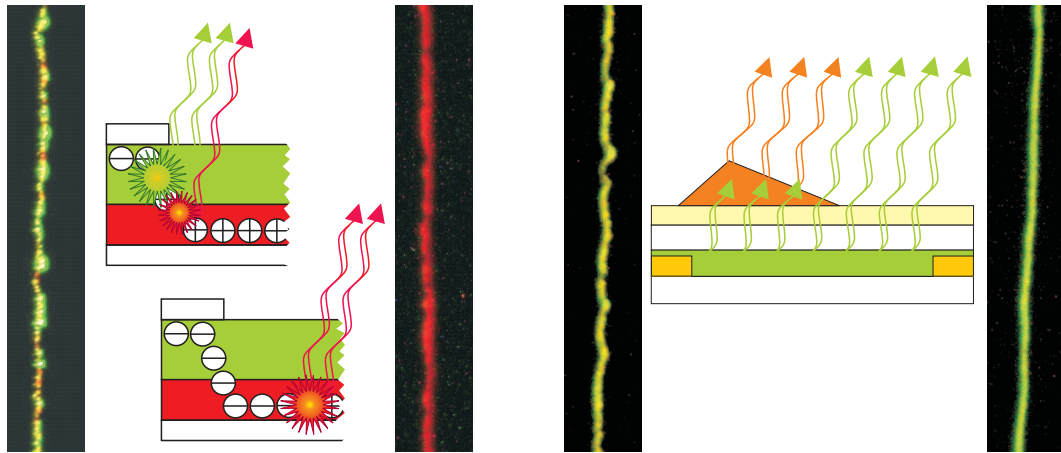


Abbildung 8.1.: Zusammenfassung der Farbwechsel: Aufnahmen der Rekombinationszonen und Skizzen der Transistoren. Links: der Ditetracen/Tetracen-Transistor. Der Farbwechsel beruht auf der vertikalen Bewegung der Rekombinationszone durch den Halbleiterstapel bestehend aus Ditetracen und Tetracen. Jenachdem in welchem Halbleiter die Ladungsträger rekombinieren, ist das emittierte Licht grün oder rot. Rechts: der F8BT/Rubren-Transistor. Abhängig von der Position der Rekombinationszone im Kanal wird das von F8BT emittierte, grüne Licht in der Konversionsschicht Rubren umgewandelt oder nicht.

laren F8BT-Transistors die Folgen einer Dotierung mit dem Löcherleiter P3HT analysiert. Durch eine Dotierung von nur 5 % P3HT in die F8BT-Matrix wurden die Ladungsträgerinjektion und der ambipolare Transport, beides für einen LEOFET unerlässlich, stark gestört. Neben einer Reduzierung des Drainstroms im Transistor um einen Faktor 5, fiel die Elektrolumineszenz auf 10% der Lumineszenz des reinen F8BT-Transistors. Die Verringerung der Elektrolumineszenz ist auf eine Bildung von Ladungstransfer-Exzitonen an den Grenzflächen der beiden Halbleiter zurückzuführen, die nicht strahlend zerfallen und so nicht zur Lichtemission beitragen. Da die Eigenschaften des ambipolaren Transistors durch die Zugabe von 5 % P3HT bereits sehr stark gestört wurden, ist der Ansatz der Dotierung nicht aussichtsreich, um einen Farbwechsel des emittierten Lichts zu erreichen. Eine erfolgreiche Herangehensweise ist die Trennung der elektrischen und optischen Prozesse im Transistor, um die sensiblen Injektions- und Transporteigenschaften nicht zu behindern.

Der **dritte Abschnitt** stellt einen Transistor vor, auf den zur Erreichung der Farbvarianz eine zusätzliche Farbkonversionsschicht abgeschieden wurde. So erfolgten die Injektion, der Transport und die Rekombination der Ladungsträger örtlich getrennt und elektrisch isoliert von der Konversionsschicht und wurden durch diese nicht beeinträchtigt. Als Konversionsmaterial fungierte Rubren, das so aufgedampft wurde, dass es den Kanal nur zur Hälfte bedeckte. Der spannungsabhängige Farbwechsel beruht auf der horizontalen Bewegung der Rekombinationszone durch den Kanal: Je nachdem wo die Ladungsträgerrekombination stattfand, konnte die reine F8BT-Emission oder die durch die Rubrenschicht

veränderte Emission beobachtet werden. Folglich ist es möglich, über eine Änderung der Position der Ladungsträgerrekombination eine farbliche Änderung der emittierten Wellenlänge zu erreichen. Die emittierte Farbe konnte von grün ($x = 0,42$, $y = 0,57$) zu gelb ($x = 0,48$, $y = 0,51$) geändert werden, wie in Abbildung 8.1 zusammenfassend dargestellt ist. Während die ambipolare Strom-Spannungs-Charakteristik des Transistors durch die Trennung der elektronischen und optischen Prozesse nicht beeinflusst wurde, verringerte sich die externe Quanteneffizienz infolge von Verlusten aufgrund des Absorptions-Reemissions-Prozesses in der Rubrenschicht von 0,56 % auf 0,33 %.

Im **zweiten Teil** dieser Arbeit wird die Laminiermethode am Beispiel des Löcherleiters P3HT vorgestellt, mit der 60 nm dünne halbleitende Schichten und ganze Bauteile von ihrem Substrat isoliert und auf beliebig geformte Träger laminiert werden können. So konnte nicht nur die Oberseite, sondern auch die Unterseite der Halbleiterschicht, die mit nasschemischen Herstellungsmethoden nicht zugänglich ist, untersucht werden. Dabei stellte sich mit Hilfe von AFM- und PES-Messungen heraus, dass sich die verwendete Opferschicht PVA während des Ablösevorgangs nicht vollständig löste und Reste zurückblieben, die jedoch die halbleitenden Eigenschaften der P3HT-Schicht nicht beeinträchtigen, wie an einem Transistor mit laminierter P3HT-Schicht gezeigt wurde. Mit der Laminiermethode konnten ebenfalls ganze Bauteile von ihrem Substrat gelöst und invertiert werden, so dass z.B. oberflächensensitive Messungen am normalerweise unzugänglichen Kanal eines Top-Gate P3HT-Transistors realisierbar wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] POPE, M., H. P. KALLMANN und P. MAGNATE: *Electroluminescence in Organic Crystals*. Journal of Chemical Physics, 38:2042, 1963.
- [2] TANG, C. W. und S. A. VANSLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51:913, 1987.
- [3] LI, Y., L.-W. TAN, X.-T. HAO, K. S. ONG, F. ZHUA und L.-S. HUNG: *Flexible top-emitting electroluminescent devices on polyethylene terephthalate substrates*. Applied Physics Letters, 86:153508, 2005.
- [4] TSUMURA, A., H. KOEZUKA, S. TSUNODA und T. ANDO: *Chemically prepared Poly(n-methylpyrrole) thin film. Its application to the field-effect transistor*. Chemistry Letters, Seite 863, 1986.
- [5] TSUMURA, A., H. KOEZUKA und T. ANDO: *Macromolecular electronic device - field-effect transistor with a polythiophene thin-film*. Applied Physics Letters, 49:1210, 1986.
- [6] ZAUMSEIL, J., R. J. KLINE und H. SIRRINGHAUS: *Electroluminescence imaging and microstructure of organic light-emitting field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 92(7), 2008.
- [7] WU, Y. S., LIU T.-H., H.-H. CHEN und C. H. CHEN: *A new yellow fluorescent dopant for high-efficiency organic light-emitting devices*. Thin Solid Films, 496:626, 2006.
- [8] YANG, F. Y., K. J. CHANG, M. Y. HSU und C. C. LIU: *High-performance poly(3-hexylthiophene) transistors with thermally cured and photo-cured PVP gate dielectrics*. Journal Of Materials Chemistry, 18(48):5927, 2008.
- [9] GBUREK, B. und V. WAGNER: *Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates*. Organic Electronics, 11:814, 2010.
- [10] DJUROVICH, P. I., E. I. MAYO, S. R. FORREST und M. E. THOMPSON: *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. Organic Electronics, 10:515, 2009.
- [11] BRÜTTING, W. und W. RIESS: *Grundlagen der organischen Halbleiter*. Physik Journal, 7:33, 2008.

-
- [12] SILINISH, E. A.: *Organic molecular crystals: Their electronic states*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- [13] SCHWOERER, M. und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley Verlag, Weinheim, 1. Auflage, 2005.
- [14] BÄSSLER, H.: *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors*. Physica Status Solidi, 15:175, 1993.
- [15] HEIL, H.: *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*. Doktorarbeit, Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, 2004.
- [16] BLOM, P. W., H. C. F. MARTENS und J. N. HUIBERTS: *Charge transport in polymer light-emitting diodes*. Synthetic Metals, 121:1621, 2001.
- [17] JUSKA, G., K. ARLAUSKAS, M. VILIUNAS und J. KOČKA: *Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon*. Physical Review Letters, 84:4946, 2000.
- [18] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron emission in intense electric fields*. Proceedings of the Royal Society of London, 119:173, 1928.
- [19] HWANG, J., A. WAN und A. KAHN: *Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field*. Materials Science & Engineering R-Reports, 64(1-2):1, 2009.
- [20] SCOTT, C. J.: *Metalorganic interface and charge injection in organic electronic devices*. Journal of Vacuum Science Technology, 21:521, 2003.
- [21] KROEZE, J. E., T. J. SAVENIJE, M. J. W. VERMEULEN und J. M. WARMAN: *Contactless Determination of the Photoconductivity Action Spectrum, Exciton Diffusion Length, and Charge Separation Efficiency in Polythiophene-Sensitized TiO₂ Bilayers*. Journal of Physical Chemistry B, 107:7696, 2003.
- [22] PEUMANS, P., A. YAKIMOV und S. R. FORREST: *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 93:3694, 2003.
- [23] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Wiley Verlag, Weinheim, 3. Auflage, 2001.
- [24] CLEAVE, V., G. YAHIOGLU, P. LE BARNY, R. H. FRIEND und N. TESSLER: *Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs*. Advanced Materials, 11(4):285, 1999.

-
- [25] EICHLER, H.-J., M. FREYBERGER, H. FUCHS, F. HAUG, H. KAASW, J. KROSS, H. LANG, H. LICHTER, H. NIEDRIG, T. PFAU, H. RAUCH, W. P. SCHLEICH, G. SCHMAL, E. SEDLMAYR, F. SERICK, K. VOGEL, H. WEBER und K. WEBER: *Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik - Wellen- und Teilchenoptik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 10. Auflage, 2004.
- [26] SCHMECHEL, R., M. AHLES und H. VON SEGGERN: *A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory*. Journal Of Applied Physics, 98:084511, 2005.
- [27] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey, 3. Auflage, 2007.
- [28] CHARRIER, D.S.H., T. DE VRIES, S.G.J. MATHIJSEN, GELUK E.-J., E.C.P. SMITS, M. KEMERINK und JANSSEN R. A. J.: *Bimolecular recombination in ambipolar organic field effect transistors*. Organic Electronics, 10:994, 2009.
- [29] KEMERINK, M., D. S. H. CHARRIER, E. C. P. SMITS, S. G. J. MATHIJSEN, M. D. DE LEEUW und R. A. J. JANSSEN: *On the width of the recombination zone in ambipolar organic field effect transistors*. Applied Physics Letters, 93:33312, 2008.
- [30] ZAUMSEIL, J., C. R. MCNEILL, M. BIRD, D. L. SMITH, P. P. RUDEN, M. ROBERTS, M. J. MCKIERNAN, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Quantum efficiency of ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 103(6), 2008.
- [31] ZAUMSEIL, J., C. L. DONLEY, J. S. KIM, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene*. Advanced Materials, 18(20):2708, 2006.
- [32] SMITS, E. C. P., S. SETAYESH, T. D. ANTHOPOULOS, M. BUECHEL, W. NIJSSEN, R. COELHOORN, P. W. M. BLOM, B. DE BOER und D. M. DE LEEUW: *Near-infrared light-emitting ambipolar organic field-effect transistors*. Advanced Materials, 19(5):734, 2007.
- [33] ZAUMSEIL, J., R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor*. Nature Materials, 5(1):69, 2006.
- [34] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic Heterostructure Field-Effect Transistors*. Science, 269:1560, 1995.
- [35] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic field-effect bipolar transistors*. Applied Physics Letters, 68:1108, 1996.
- [36] DINELLI, F., R. CAPELLI, M. A. LOI, M. MURGIA, M. MUCCINI, A. FACCHETTI und T. J. MARKS: *High-mobility ambipolar transport in organic light-emitting transistors*. Advanced Materials, 18(11):1416, 2006.

-
- [37] ROST, C., D. J. GUNDLACH, S. KARG und W. RIESS: *Ambipolar organic field-effect transistor based on an organic heterostructure*. Journal of Applied Physics, 95:5782, 2004.
- [38] YE, R., M. BABA, Y. OISHI und K. MORI: *Air-stable ambipolar organic thin-film transistors based on an organic homostructure*. Applied Physics Letters, 86:253505, 2005.
- [39] MEIJER, E. J., D. M. DE LEEUW, S. SETAYESH, E. VAN VEENENDAAL, B.-H. HUISMAN, P. W. M. BLOM, J. C. HUMMELEN, U. SCHERF und T. M. KLAPWJIK: *Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters*. Nature Materials, 2:678, 2003.
- [40] ROST, C., S. KARG, W. RIESS, M. A. LOI, M. MURGIA und M. MUCCINI: *Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor*. Applied Physics Letters, 85:1613, 2004.
- [41] YASUDA, T., T. GOTO, K. FUJITA und T. TSUTSUI: *Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes*. Applied Physics Letters, 85(11):2098, 2004.
- [42] CHUA, L. L., J. ZAUMSEIL, J. F. CHANG, E. C. W. OU, P. K. H. HO, H. SIRRINGHAUS und R. H. FRIEND: *General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors*. Nature, 434(7030):194, 2005.
- [43] AHLES, M., R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *N-type organic field-effect transistor based on interface-doped pentacene*. Applied Physics Letters, 85:4499, 2004.
- [44] VERES, J., S. OGIER und G. LLOYD: *Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors*. Chemical Materials, 16:4543, 2004.
- [45] NABER, R. C. G., M. BIRD und H. SIRRINGHAUS: *A gate dielectric that enables high ambipolar mobilities in polymer light-emitting field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 93(2):023301, 2008.
- [46] HEPB, A., H. HEIL, W. WEISE, M. AHLES, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film*. Physical Review Letters, 91(15):157406, 2003.
- [47] SAKANOUÉ, T., E. FUJIWARA, R. YAMADA und H. TADAB: *Visible light emission from polymer-based field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 84:3037, 2004.
- [48] SWENSEN, J. S., J. YUEN, D. GARGAS, S. K. BURATTO und A. J. HEEGER: *Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field effect transistor: Analysis of the device physics*. Journal Of Applied Physics, 102(1), 2005.

-
-
- [49] SCHIDLEJA, M., C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Electroluminescence from a pentacene based ambipolar organic field-effect transistor*. Applied Physics Letters, 95:123307, 2009.
- [50] SCHIDLEJA, M.: *Ladungsträgerinjektion in ambipolare, leuchtende Feldeffekttransistoren*. Doktorarbeit, Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, 2010.
- [51] GWINNER, M. C., S. KHODABAKHSH, H. GIESSEN und H. SIRRINGHAUS: *Simultaneous Optimization of Light Gain and Charge Transport in Ambipolar Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors*. Chemistry of Materials, 21:4425, 2009.
- [52] GWINNER, M. C., Y. VAYNZOF, K. K. BANGER, P. K.H. HO, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Solution-Processed Zinc Oxide as High-Performance Air-Stable Electron Injector in Organic Ambipolar Light-Emitting Field-Effect Transistors*. Advanced Functional Materials, 20:3457, 2010.
- [53] CAPELLI, R., S. TOFFANIN, G. GENERALI, H. USTA, A. FACCHETTI und M. MUCCINI: *Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes*. Nature Materials, 9:496, 2010.
- [54] TAKAHASHI, T., T. TAKENOBU, J. TAKEYA und Y. IWASA: *Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal*. Adv. Funct. Mater., 17:1623, 2007.
- [55] NAMDAS, E. B., P. LEDOCHOWITSCH, J. D. YUEN, D. MOSES und A. J. HEEGER: *High performance light emitting transistors*. Applied Physics Letters, 92(18):183304, 2008.
- [56] TAKENOBU, T., S. Z. BISRI, T. TAKAHASHI, M. YAHIRO, C. ADACHI und Y. IWASA: *High current density in light-emitting transistors of organic single crystals*. Physical Review Letters, 100(6), 2008.
- [57] NAMDAS, E. B., M. TONG, P. LEDOCHOWITSCH, S. R. MEDNICK, J. D. YUEN, D. MOSES und A. J. HEEGER: *Low Thresholds in Polymer Lasers on Conductive Substrates by Distributed Feedback Nanoimprinting: Progress Toward Electrically Pumped Plastic Lasers*. Advanced Materials, 21(7):799, 2009.
- [58] KIM, H., N. SCHULTE, G. ZHOU, K. MÜLLEN und F. LAQUAI: *A High Gain and High Charge Carrier Mobility Indeno[1,2,3-cd]phenanthrene Copolymer for Light Amplification and Organic Lasing*. Advanced Materials, 23:894, 2011.
- [59] OYAMADA, T., H. SASABE, Y. OKU, N. SHIMOJI und C. ADACHI: *Estimation of carrier recombination and electroluminescence emission regions in organic light-emitting field-effect transistors using local doping method*. Applied Physics Letters, 88:93514, 2006.

-
-
- [60] NAKANOTANI, H., M. SAITO, H. NAKAMURA und C. ADACHI: *Emission Color Tuning in Ambipolar Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors by Dye-Doping*. Advanced Functional Materials, 20:1610, 2010.
- [61] KE, T. H., R. GEHLHAAR, C. H. CHEN, J.-T. LIN, C.-C. WU und C. ADACHI: *Single molecule color controllable light emitting organic field effect transistors for white light emission with high color stability*. Applied Physics Letters, 95:063303, 2009.
- [62] WAN, A., J. HWANG, F. AMY und A. KAHN: *Impact of electrode contamination on the α -NPD/Au hole injection barrier*. Organic Electronics, 6:47, 2005.
- [63] LIDE, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2004.
- [64] CLEMENS, W., I. FIX, J. FICKER, A. KNOBLOCH und A. ULLMANN: *From polymer transistors toward printed electronics*. Journal Of Materials Research, 19(7):1963, 2004.
- [65] YAN, H., Z. H. CHEN, Y. ZHENG, C. NEWMAN, J. R. QUINN, F. DOTZ, M. KASTLER und A. FACCHETTI: *A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors*. Nature, 457(7230):679, 2009.
- [66] BURGI, L., T. J. RICHARDS, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. Journal Of Applied Physics, 94(9):6129, 2003.
- [67] MCNEILL, C. R., A. ABRUSCI, I. HWANG, M. A. RUDERER, P. MÜLLER-BUSCHBAUM und N. C. GREENHAM: *Photophysics and Photocurrent Generation in Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Blends*. Adv. Funct. Mater. 2009, 19:3103, 2009.
- [68] SIRRINGHAUS, H., P. J. BROWN, R. H. FRIEND, M. M. NIELSEN, K. BECHGAARD, B. M. W. LANGEVELD-VOSS, A. J. H. SPIERING, R. A. J. JANSSEN, E. W. MEIJER, P. HERWIG und DE LEEUW D. M.: *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 401:685, 1999.
- [69] ESTRADA, M., I. MEJIA, A. CERDEIRA und B. INIGUEZ: *MIS polymeric structures and OTFTs using PMMA on P3HT layers*. Solid-State Electronics, 52(1):53, 2008.
- [70] HINES, D. R., A. SOUTHARD und M. S. FUHRER: *Poly, 3-hexylthiophene. thin-film transistors with variable polymer dielectrics for transfer-printed flexible electronics*. Journal Of Applied Physics, 104(2):024510, 2008.
- [71] WANG, G. M., J. SWENSEN, D. MOSES und A. J. HEEGER: *Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. Journal Of Applied Physics, 93(10):6137, 2003.

-
- [72] DONLEY, C. L., J. ZAUMSEIL, J. W. ANDREASEN, M. M. NIELSEN, H. SIRRINGHAUS, R. H. FRIEND und J.-S. KIM: *Effects of Packing Structure on the Optoelectronic and Charge Transport Properties in Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)*. Journal Of American Chemical Society, 127:12890, 2005.
- [73] KIETZKE, T., D. NEHER, M. KUMKE, R. MONTENEGRO, K. LANDFESTER und U. SCHERF: *A Nanoparticle Approach To Control the Phase Separation in Polyfluorene Photovoltaic Devices*. Macromolecules, 37:4882, 2004.
- [74] BOLINK, H. J., H. BRINE, E. CORONADO und M. SESSOLO: *Hybrid organic-inorganic light emitting diodes: effect of the metal oxide*. Journal Of Materials Chemistry, 20:4047, 2010.
- [75] CICOIRA, F. und C. SANTATO: *Organic light emitting field effect transistors: Advances and perspectives*. Advanced Functional Materials, 17(17):3421, 2007.
- [76] ROTH, M.: *Synthese von neuartigen Oligoacenen und deren Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, 2006.
- [77] REHAHN, M., M. ROTH, H. VON SEGGERN, R. SCHMECHEL und M. AHLES: *Patent WO/2007/000268, Oligo-Tetracenes, production and use thereof*. 2007.
- [78] TAKAHASHI, T., T. TAKENOBU, J. TAKEYA und Y. IWASA: *Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals*. Applied Physics Letters, 88(3), 2006.
- [79] MURPHY, A. R. und J. M. J. FRECHET: *Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors*. Chemical Reviews, 107:1066, 2007.
- [80] SEO, S., B. N. PARK und P. G. EVANS: *Ambipolar rubrene thin film transistors*. Applied Physics Letters, 88(23), 2006.
- [81] PARK, S. W., S. H. JEONG, J. M. CHOI, J. M. HWANG, J. H. KIM und S. IM: *Rubrene polycrystalline transistor channel achieved through in situ vacuum annealing*. Applied Physics Letters, 91(3), 2007.
- [82] WANG, Y., R. KUMASHIRO, R. NOUCHI, N. KOMATSU und K. TANIGAKI: *Influence of interface modifications on carrier mobilities in rubrene single crystal ambipolar field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 105:124912, 2009.
- [83] KANNO, H., Y. HAMADA und H. TAKAHASHI: *Development of OLED With High Stability and Luminance Efficiency by Co-Doping Methods for Full Color Displays*. IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics, 10:30, 2004.

-
- [84] CHAN, M. Y, S. L. LAI, M. K. FUNG, C. S. LEE und S. T. LEE: *Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 90:23504, 2007.
- [85] TAIMA, T., J. SAKAI, T. YAMANARI und K. SAITO: *Doping effects for organic photovoltaic cells based on small-molecular-weight semiconductors*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93:742, 2009.
- [86] SCHIDLEJA, M., C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Investigation of Charge-Carrier Injection in Ambipolar Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 21(10-11):1172, 2009.
- [87] SCHIDLEJA, M., C. MELZER, M. ROTH, T. SCHWALM, C. GAWRISCH, M. REHAHN und H. VON SEGGERN: *The impact of contact formation on the light emission from ambipolar transistors*. Applied Physics Letters, 95(11):113303, 2009.
- [88] FELDMEIER, E. J., M. SCHIDLEJA, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Probing of contact formation via light emission from organic field-effect transistors*. Thin Solid Films, 519:1506, 2010.
- [89] REYNAERT, J., D. CHEYNS, D. JANSSEN, R. MÜLLER, V. I. ARKHIPOV, J. GENOE, G. BORGHIS und P. HEREMANS: *Ambipolar injection in a submicron-channel light-emitting tetracene transistor with distinct source and drain contacts*. Journal of Applied Physics, 97:114501, 2005.
- [90] HEPP: *Der Leuchtende Organische Feldeffekttransistor*. Doktorarbeit, Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, 2005.
- [91] ZHOU, X., M. PFEIFFER, J. BLOCHWITZ, A. WERNER, A. NOLLAU, T. FRITZ und K. LEO: *Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer*. Applied Physics Letters, 78, 2001.
- [92] KIM, Y., S. COOK, S. A. CHOULIS, J. NELSON, J. R. DURRANT und D. D. C. BRADLEY: *Organic photovoltaic devices based on blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)*. Chemistry Of Materials, 16(23):4812, 2004.
- [93] MCNEILL, C. R., A. ABRUSCI, I. HWANG, M. A. RUDERER, P. MÜLLER-BUSCHBAUM und N. C. GREENHAM: *Photophysics and Photocurrent Generation in Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Blends*. Advanced Functional Materials, 19:3103, 2009.
- [94] SHIN, M., H. KIM und Y. KIM: *Effect of film and device annealing in polymer:polymer solar cells with a LiF nanolayer*. Materials Science and Engineering, 176:382, 2011.

-
- [95] GRÜNER, J., F. CACIALLI und R. H. FRIEND: *Emission enhancement in single-layer conjugated polymer microcavities*. Journal of Applied Physics, 80:207, 1996.
- [96] ZAUMSEIL, J. und H. SIRRINGHAUS: *Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors*. Chemical Reviews, 107(4):1296, 2007.
- [97] ZAUMSEIL, J., C. GROVES, J. M. WINFIELD, N. C. GREENHAM und H. SIRRINGHAUS: *Electron-Hole Recombination in Uniaxially Aligned Semiconducting Polymers*. Advanced Functional Materials, 18(22):3630, 2008.
- [98] SANDBERG, H. G. O., G. L. FREY, M. N. SHKUNOV, H. SIRRINGHAUS, R. H. FRIEND, M. M. NIELSEN und C. KUMPF: *Ultrathin regioregular poly(3-hexyl thiophene) field-effect transistors*. Langmuir, 18(26):10176, 2002.
- [99] MEJIA, I., M. ESTRADA und M. AVILA: *Improved upper contacts PMMA on P3HT PTFTS using photolithographic processes*. Microelectronics Reliability, 48(11-12):1795, 2008.
- [100] HINES, D. R., S. MEZHENNY, M. BREBAN, E. D. WILLIAMS, V. W. BALLAROTTO, G. ESEN, A. SOUTHARD und M. S. FUHRER: *Nanotransfer printing of organic and carbon nanotube thin-film transistors on plastic substrates*. Applied Physics Letters, 86(16):024503, 2005.
- [101] HINES, D. R., V. W. BALLAROTTO, E. D. WILLIAMS, Y. SHAO und S. A. SOLIN: *Transfer printing methods for the fabrication of flexible organic electronics*. Journal Of Applied Physics, 101(2), 2007.
- [102] HSU, J. W. P.: *Soft lithography contacts to organics*. Materials Today, 8:42, 2005.
- [103] MATTSSON, J., J. A. FORREST und L. BORJESSON: *Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films*. Physical Review E, 62(4):5187, 2000.
- [104] VENDAMME, R., S. Y. ONOUE, A. NAKAO und T. KUNITAKE: *Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks*. Nature Materials, 5(6):494, 2006.
- [105] GU, H. und T. M. SWAGER: *Fabrication of Free-standing, Conductive, and Transparent Carbon Nanotube Films*. Advanced Materials, 20(23):4433, 2008.
- [106] BAYER, O.: *Das Experiment: Wasserstoffbrückenbindungen im Polyvinylalkohol*. Chemie in unserer Zeit, 2:61, 1968.

-
- [107] CHOI, D., S. JIN, Y. LEE, S. H. KIM, D. S. CHUNG, K. HONG, C. YANG, J. JUNG, J. K. KIM, M. REE und C. E. PARK: *Direct Observation of Interfacial Morphology in Poly(3-hexylthiophene) Transistors: Relationship between Grain Boundary and Field-Effect Mobility*. Applied Materials and Interfaces, 2:48, 2010.
- [108] CHO, J. H., D. H. KIM, Y. JANG, W. H. LEE, K. IHM, J. H. HAN, S. CHUNG und K. CHO: *Effects of metal penetration into organic semiconductors on the electrical properties of organic thin film transistors*. Applied Physics Letters, 89:132101, 2006.

A Anhang

A.1 Berechnung der externen Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) eines Transistors kann aus dem Verhältnis zwischen den emittierten Photonen pro Zeit n_{photon} und der geflossenen Ladung pro Zeit n_{FET} berechnet werden.

$$EQE = \frac{n_{photon}}{n_{FET}} \quad (A.1)$$

Die pro Zeit geflossene Ladung n_{FET} berechnet sich folgendermaßen, wobei I_{Drain} der Drainstrom und e_0 die Elementarladung sind:

$$n_{FET} = \frac{I_{Drain}}{e_0} \quad (A.2)$$

Die emittierten Photonen sind proportional zum Photostrom I_{photo} einer kalibrierten Photodiode:

$$n_{photon} = FP \cdot I_{photo} \quad (A.3)$$

FP ist dabei ein Gewichtungsfaktor, der das Elektrolumineszenzspektrum $EL(\lambda)$ des Transistors und die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode $S(\lambda)$ berücksichtigt. E_{photon} ist die wellenlängenabhängige Photonenenergie.

$$FP = \frac{\int EL(\lambda)/E_{photon} d\lambda}{\int S(\lambda) \cdot EL(\lambda) d\lambda} \quad (A.4)$$

A.2 Herstellung der Transistoren

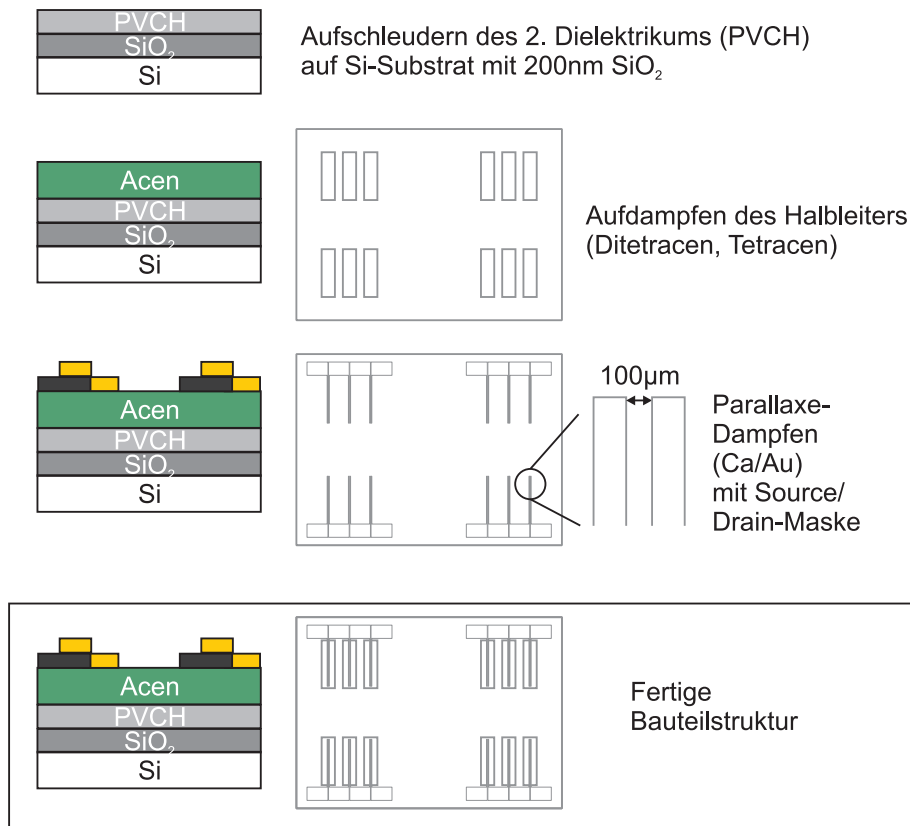


Abbildung A.1.: Schichtreihenfolge und dafür verwendete Masken zur Realisierung eines Bottom-Gate-Top-Contact-Transistors mit einer Kanallänge von 100 µm und einer Kanalbreite von 8 mm.

Es wurden Transistoren in verschiedenen Aufbauten realisiert. Alle Prozessschritte fanden, wenn nicht anders erwähnt, in inerter Atmosphäre oder Vakuum statt. Die Acene Ditetracen und Tetracen wurden im Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbau verwirklicht. Abbildung A.1 zeigt die Schritte in einer Übersicht. Als Substrat und gleichzeitig Gateelektrode diente ein hoch p-dotierter Si-Wafer mit 200 nm SiO₂, das als erstes Dielektrikum diente. Die Rückseite des Si-Substrates war frei geätzt und mit Aluminium beschichtet, um einen besseren elektrischen Kontakt zu ermöglichen. Das Substrat wurde 15 min im Ultraschallbad erst in einer 5%igen Deconex-Lösung bei 60 °C und dann in destilliertem Wasser gereinigt. Um die OH-Bindungen des SiO₂ abzusättigen und ambipolaren Transport zu ermöglichen [42], wurde als zweites Dielektrikum PVCH in einer 0,8%igen Lösung aus Cyclohexan aufgeschleudert und 15 min bei 120 °C getempert. Dies ergab eine Schichtdicke von 85 nm. In der Organikkammer (OK) wurden die unterschiedlichen Schichtdicken der Acene bei einem Basisdruck von $<1 \times 10^{-6}$ mbar thermisch verdampft und über eine Maske strukturiert. Die in der Metallkammer (MK) parallaxe-gedampften 50 nm dicken

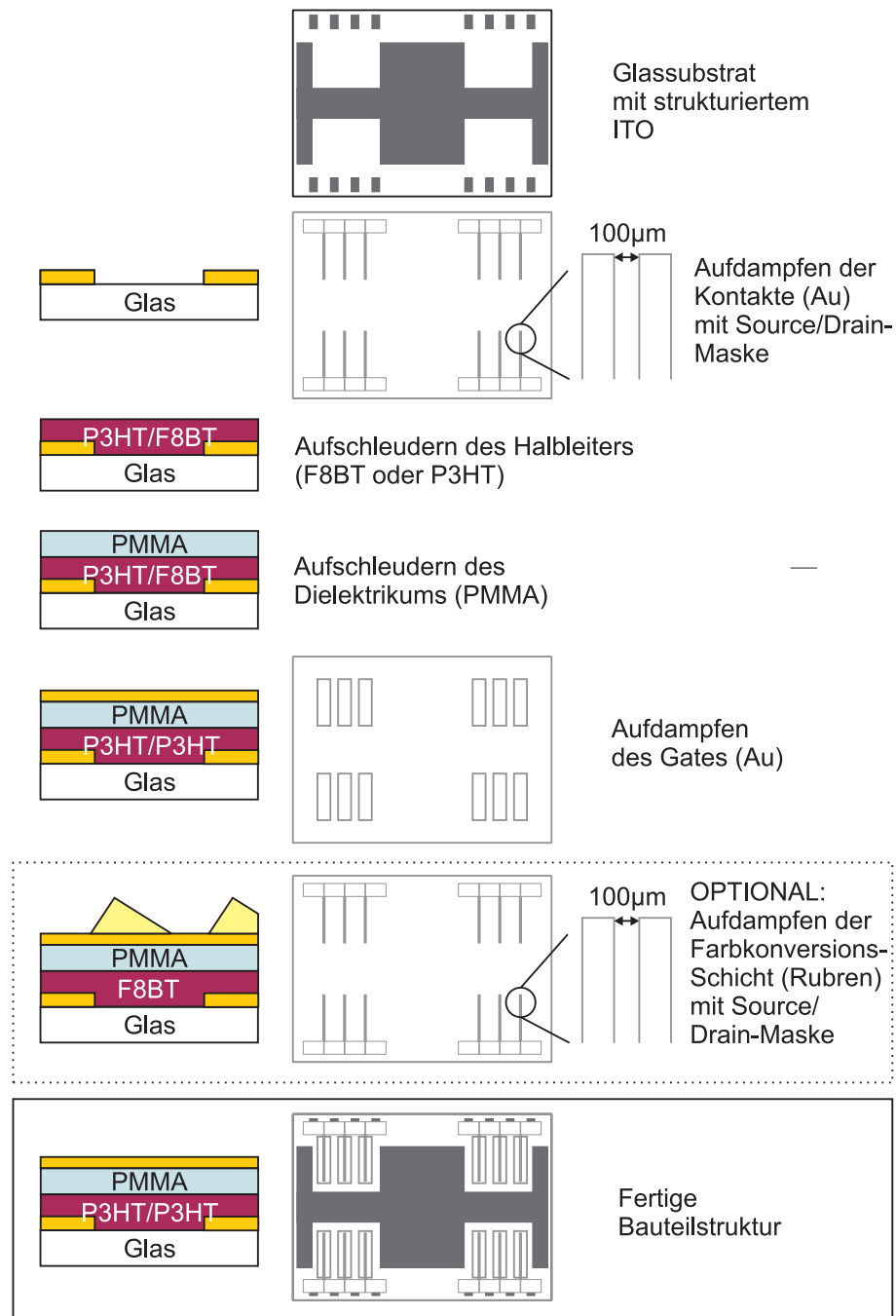


Abbildung A.2.: Schichtreihenfolge und dafür verwendete Masken zur Realisierung eines Bottom-Contact-Top-Gate-Transistors mit 100 μm Kanal. Optional wurde als letzter Schritt auf die F8BT-Transistoren eine Farbkonversions-Schicht aufgebracht.

Kontakte aus Calcium und Gold vervollständigten das Bauteil. Die Source/Drain-Maske bildete Kontakte ab, die einen Kanal mit 100 μm Länge und 8 mm Breite definieren. Als Abstandhalter wurde zwischen der Kontaktmaske und den Substraten eine 23 μm dicke Folie verwendet. Abbildung A.1 zeigt den Schichtaufbau und die dafür verwendeten Masken.

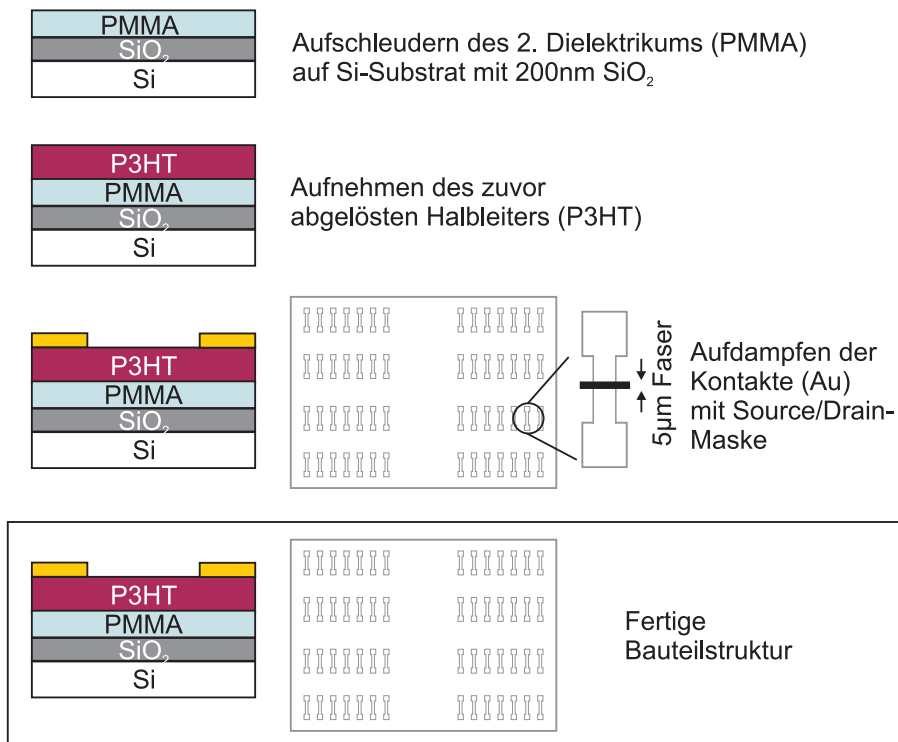


Abbildung A.3.: Schichtreihenfolge und dafür verwendete Masken zur Realisierung eines Bottom-Gate-Top-Contact-Transistors mit 5 µm Kanal. Diese Bauteilstruktur kam nur bei den Transistoren mit abgelösten und wieder aufgenommenen P3HT-Schichten zum Einsatz.

Die Transistoren, in denen die Polymere F8BT und P3HT zum Einsatz kamen, wurden im Bottom-Contact-Top-Gate-Aufbau realisiert, wie Abbildung A.2 zeigt. Als Substrat diente hier Floatglas, auf das ITO-Pads unter die Kontakte aufgebracht wurden, um eine leichtere Kontaktierung des Transistors zu ermöglichen. In Abbildung A.2 ist die ITO-Struktur zu sehen, im Bereich des Transistorkanals wurde sie entfernt, um das Bauteil nicht zu beeinflussen. Die Glassubstrate wurden ebenfalls mit einer Deconex-Lösung und destilliertem Wasser gereinigt. Mit der Source/Drain-Maske wurden 50 nm dicke Goldkontakte aufgedampft. Die Halbleiter F8BT und P3HT wurden jeweils 2,0 %ig aus Toluol aufgeschleudert und 15 min bei 280 °C bzw. 120 °C ausgeheizt. Als Dielektrikum kam PMMA 8,0 %ig aus Butylacetat zum Einsatz, das nach dem Aufschleudern 15 min bei 120 °C getempert wurde. Im Fall der F8BT-Transistoren vervollständigte ein semitransparentes Goldgate mit einer Schichtdicke von 15 nm das Bauteil, die P3HT-Transistoren wurden mit einer 50 nm dicken Goldelektrode abgeschlossen.

Auf die F8BT-Transistoren wurde teilweise eine Farbkonversions-Schicht abgeschieden, wie in Abbildung A.2 unter „OPTIONAL“ skizziert. Dazu wurde die Source/Drain-Maske verwendet und mit Hilfe des Parallaxe-Prozesses und zwei Folien als Abstandshalter zwischen der Maske und den Substraten eine keilförmige Rubren-Schicht auf den Kanal gedampft.

Die P3HT-Transistoren, deren Halbleiter abgelöst und wieder aufgenommen wurde, wurden mit kleineren Kontaktstrukturen verwirklicht, weil dadurch mehr Transistoren auf ein Substrat passten. Die verwendeten Masken und der Schichtaufbau sind in Abbildung A.3 zu sehen. Die Kanallänge beträgt $5\text{ }\mu\text{m}$ und die Breite 500 nm . Um eine freistehende P3HT-Schicht zu erhalten, muss diese auf ein Substrat mit einer Opferschicht aufgebracht werden. Dazu wurde an Atmosphäre PVA 5,0%ig aus destilliertem Wasser auf ein gereinigtes Glassubstrat geschleudert und anschließend 5 min bei 105°C getrocknet. Anschließend wurde an Stickstoffatmosphäre P3HT 2,0%ig aus Toluol abgeschieden und 15 min bei 120°C getempert. Die P3HT-Schicht konnte durch Tauchen des Substrats in 60°C warmes, destilliertes Wasser abgelöst werden. Dadurch löste sich das PVA wieder und das P3HT schwamm aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers auf diesem. Um die freischwimmende Halbleiter-Schicht wieder aufzunehmen, wurde ein Si-Substrat mit 200 nm SiO_2 mit PMMA (4,0% in Toluol) beschichtet. Auf dieses Substrat wurde die freistehende P3HT-Schicht aufgenommen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden 50 nm dicke Goldkontakte aufgedampft.

A.3 Paramater zur Schichtabscheidung

Tabelle A.1.: Parameter zur thermischen Verdampfung der Metalle und Halbleiter:

Material	Verdampfungs-schiffchen	Position der Quelle, Kammer	Position der Probe	Sensor	Trafo	Leistung [%]	Tooling [%]
Calcium	Molybdän	li, re, MK	1	3	5	8	59,0
Gold	Wolfram	li, li, MK	1	3	5	7	65,0
Tetracen	Molybdän	hinten, re, OK	2neu	1	1	16	75,7
Ditetracen	Molybdän	hinten, li, OK	1neu	1	1	22	70,8
Rubren parallaxe	Molybdän	hinten, re, OK	2neu	1	1	19	53,0
Rubren	Molybdän	hinten, re, OK	1neu	1	1	19	53,8

Tabelle A.2.: Werte der verschiedenen Positionen der Probe in den Kammern:

Kammer	Position	x	y	z
MK	1	160,0000	0,0000	0,2275
OK	1neu	0,0000	29,0000	0,4875
OK	2neu	0,0000	94,5000	0,4875

Tabelle A.3.: Parameter zum Aufschleudern der Dielektrika und Halbleiter:

Material	Lösungs-mittel	Konzentration [%]	Aufschleudern: 30s @ Umdrehungen	Tempern: Zeit @ Temperatur	Schicht-dicke [nm]
F8BT	Toluol	2,0	3000 rpm	15 min @ 280 °C	60
PMMA	Butylacetat	4,0	3000 rpm	15 min @ 120 °C	110
PMMA	Butylacetat	8,0	3000 rpm	15 min @ 120 °C	430
PVCH	Cyclohexan	0,8	2000 rpm	15 min @ 120 °C	85
P3HT	Toluol	2,0	2000 rpm	15 min @ 120 °C	60
PVA	Wasser	5,0	2000 rpm	5 min @ 105 °C	200

F8BT, PMMA, PVCH und P3HT wurden unter Stickstoffatmosphäre, PVA an Atmosphäre geschleudert und getempert.

A.4 Aufreinigung der Materialien: Gradientensublimation

Die Halbleiter Ditetracen, Tetracen und Rubren wurden mit Hilfe der Gradientensublimation aufgereinigt. Dazu wird der jeweilige Halbleiter in einem Molybdän-Schiffchen in ein Glasrohr geschoben und durch eine externe Heizung auf eine Temperatur oberhalb der Sublimationstemperatur erhitzt. Entlang des Glasrohres wird ein möglichst flacher Temperaturgradient angelegt. Ein konstant gehaltener Formiergasstrom (Ar + 6% H₂) strömt während der Sublimation bei einem Druck um $2,0 \times 10^{-1}$ mbar durch das Rohr. Das sublimierte Material wird durch den Gasfluss durch das Rohr getragen und lagert sich je nach seinem Sublimationspunkt im Glasrohr ab. Verunreinigungen mit niedrigerem Sublimationspunkt lagern sich in kälteren Bereichen im Rohr ab, Verunreinigungen mit höherem Sublimationspunkt verbleiben im Schiffchen. Ist das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt, so wird das Glasrohr zerbrochen und das Material kann entnommen werden.

Abbildung A.4 zeigt die Glasrohre nach der ersten und nach der zweiten Sublimation von Tetracen. Im Rohr der ersten Sublimation haben sich am linken Ende des Rohres Verunreinigungen gelblicher Farbe niedergeschlagen, deren Kondensationstemperatur unter der des Tetracens liegt. In der Mitte hat sich das orange-rote Tetracen abgelagert und im Schiffchen sind Verunreinigungen mit höherer Sublimationstemperatur als Tetracen zurückgeblieben. Diese zurückgebliebenen Verunreinigungen sind von schwarz-brauner Farbe, die darauf hinweist, dass der orange-rote Halbleiter nahezu vollständig umgesetzt wurde. Nach dem Zerbrechen des Rohres wurde das kristallisierte Material orange-roter Farbe herausgekratzt und noch einmal sublimiert. Im Rohr des zweiten Sublimationsdurchgangs sind keine andersfarbigen Niederschläge zu erkennen und auch im Schiffchen ist nahezu kein Material mehr. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das Ausgangsmaterial des 2. Durchgangs schon sehr rein war.

In Tabelle A.4 sind die Einstellungen für die verschiedenen Materialien zusammengestellt.

Tabelle A.4.: Parameter zum Aufreinigen der Halbleiter mit der Gradientensublimation:

Material	Spannung zur Regelung der Grundtemperatur	Temperaturgradient	Temperatur am Ausgangsmaterial
Tetracen	23 V	6 %	165 °C
Ditetracen	23 V	22 %	393 °C
Rubren	23 V	10 %	235 °C

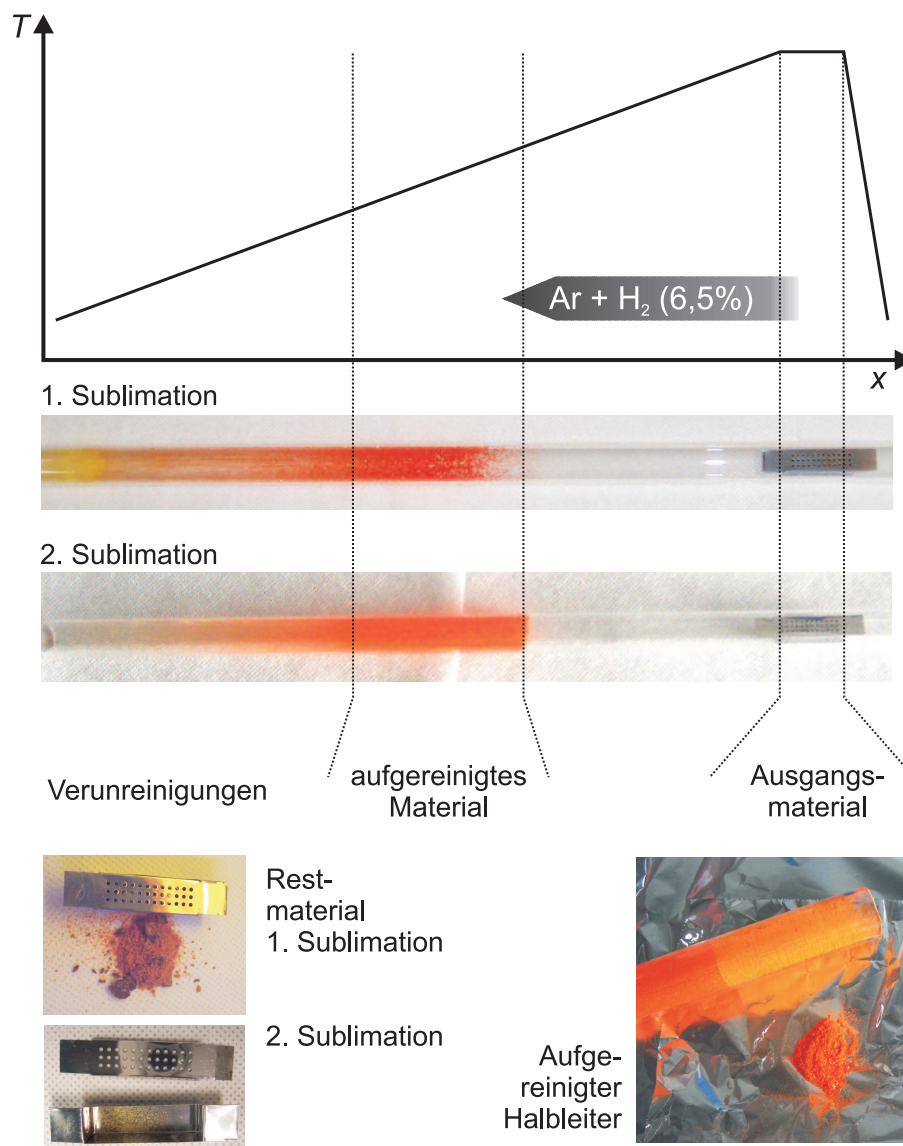


Abbildung A.4.: Gradientensublimation des Materials Tetracen. Die Bilder oben zeigen den skizzierten Temperaturgradienten im Glasrohr und die Rohre nach der 1. und nach der 2. Sublimation. Unten ist links das Restmaterial und rechts der aufgereinigte Halbleiter zu sehen.

B Liste der Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

E. J. Feldmeier, M. Schidleja, C. Melzer und H. von Seggern:

A Color-Tuneable Organic Light-Emitting Transistor.

Advanced Materials 2010, 22, 3568.

hervorgehoben in Nature Photonics:

Colour-tunable transistors.

Research Highlights, **Nature Photonics** 2010, 4, 580.

E. J. Feldmeier, M. Schidleja, C. Melzer und H. von Seggern:

Probing of contact formation via light emission from organic field-effect transistors.

Thin Solid Films 2010, 519, 1506.

E. J. Feldmeier und C. Melzer:

Multiple colour emission from an organic light-emitting transistor.

Organic Electronics 2011, 12, 1166.

E. J. Feldmeier, L. A. Kehrer, C. Siol, D. Walker, C. Melzer und H. von Seggern:

Kelvin probe investigations of the hidden channel in poly(3-hexylthiophene) top-gate field-effect transistors.

Bei **Organic Electronics** eingereicht.

Lebenslauf

Name	Eva Johanna Feldmeier
Geburtsdatum	8.10.1981
Geburtsort	Nürnberg

Schule

06/2001	Abitur, Ignaz-Günther-Gymnasium, Rosenheim
---------	--

Studium

10/2002 – 12/2007	Studium der Werkstoffwissenschaften, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg
-------------------	--

Promotion

02/2008 – 01/2012	Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften Fachbereich Material- und Geowissenschaften Technische Universität Darmstadt
-------------------	---

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Professor Dr. Heinz von Seggern danke ich für die Möglichkeit, dass ich diese interessante Arbeit in seinem Fachbereich und mit seiner Unterstützung anfertigen konnte. Durch seine Diskussionsbereitschaft und Kreativität hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Professor Dr. Wolfram Jaegermann möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken und für die Möglichkeit, die Photoemissionsmessungen in seinem Fachgebiet durchzuführen.

Dr. Christian Melzer danke ich dafür, dass er jederzeit ein offenes Ohr für Fragen hatte. In zahlreichen Diskussionen über meine Arbeitsergebnisse hat er mir des Öfteren neue Wege aufzeigen können und mich nicht zuletzt auch durch sein großes Fachwissen sehr bei der Durchführung der Arbeit unterstützt.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern des FG Elektronische Materialeigenschaften bedanken. Das gute Klima und der freundschaftliche Umgang miteinander haben mir viel Spaß bei der Arbeit verschafft. Insbesondere danke ich den Mitgliedern der Organik-Gruppe Katja Stegmaier, Andrea Gassmann, Oliver Ottinger und Lorenz Kehrer für eine produktive und unterhaltsame Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Martin Schidleja, der mir beim Verständnis schwieriger Sachverhalte in zahlreichen Diskussionen und bei praktischen Herausforderungen im Labor immer geholfen hat. Bei Christopher Siol, Jörg Schütrumpf und Tobias Könvyes-Toth, mit denen ich das Büro geteilt habe, möchte ich mich für die gemeinsame Zeit bedanken. Bernd Stoll, Gabriele Andress, Helga Janning und Sabine Hesse danke ich für die Unterstützung bei sämtlichen Problemen, die in den letzten Jahren bei der Laborarbeit angefallen sind. Unserer Sekretärin, Gabriele Kühnemundt, möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit und die Hilfestellung bei bürokratischen und organisatorischen Dingen danken.

Professor Dr. Matthias Rehahn und seinen Mitarbeitern danke ich für die Synthese und die Bereitstellung des Materials Ditetracen. Eric Mankel möchte ich für die Hilfe bei den PES-Messungen, PD Dr. Bernhard Kaiser für die Hilfe bei den AFM-Messungen danken.

Anne Fuchs danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der größte Dank jedoch gebührt meinen Eltern für ihre grenzenlose Unterstützung, und dafür, dass sie mir das Studium und damit auch die Promotion erst ermöglicht haben. Meinen Geschwistern und vor allem meinem Mann möchte ich für ihren moralischen Beistand und ihre Geduld insbesondere während der Endphase der Promotion danken.



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. Oktober 2011

Eva Feldmeier